

# **Ursachen der Niedertemperaturkorrosion im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christian Suchak

aus Hannover

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung

11.02.2014

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Berichterstatter: Dr. rer. nat. Martin Schneider

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2009 bis 2013 am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf. Dem VDZ und seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung des Projekts und die Möglichkeit, eine Dissertation anzufertigen.

Die Dissertation wurde von Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter von der TU Clausthal betreut. Für seine Diskussionsbereitschaft, fachlichen Denkanstöße und stete Unterstützung danke ich ihm sehr. Prof. Dr. rer. nat. Martin Schneider gilt mein Dank für die Übernahme des Koreferats. Für die wissenschaftliche Betreuung sei Dr.-Ing. Volker Hoenig gedankt.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsinstitutes, insbesondere der Abteilung Umwelt und Betriebstechnik, möchte ich auf diesem Wege meinen Dank ausdrücken. Besonders möchte ich allen Kollegen für Ihren Einsatz bei Wind und Wetter während den Werksmessungen danken.

Die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) finanzierte das Forschungsprojekt, die Grundlage dieser Arbeit war, mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft. Ein weiterer Teil der Arbeit wurde durch die Dyckerhoff-Stiftung gefördert. Beiden Einrichtungen sei hierfür gedankt.

Düsseldorf, Februar 2014

Christian Suchak

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand des Wissens</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen des Klinkerbrennprozesses	3
2.1.1	Verfahrensführung	3
2.1.2	Stoffkreisläufe	5
2.2	Prozessfeuchte und Wassertaupunkt im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie	6
2.3	Saure Gaskomponenten im Abgasweg von Zementwerken	7
2.3.1	Säurebildung aus anorganischen Chlorverbindungen	8
2.3.2	Säurebildung aus Stickstoffoxiden	9
2.3.3	Säurebildung aus Schwefeldioxid	9
2.3.4	Säurebildung aus Schwefeltrioxid	9
2.4	Korrosion	13
2.4.1	Korrosion von metallischen Komponenten im Abgasweg von Zementwerken	14
2.4.2	Korrosionsrelevante Säuren im Abgasweg von Zementwerken	17
<b>3</b>	<b>SO<sub>3</sub>-Messung in Zementwerken</b>	<b>18</b>
3.1	Messverfahren zur SO <sub>3</sub> -Bestimmung	18
3.2	Probenahmetechnik zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in Zementwerken	21
3.2.1	Verfahren zur Probenahme von Gaskomponenten im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen	21
3.2.1.1	Probenahmetechnik für den Einsatz im Reingas von Zementwerken	22
3.2.1.2	Probenahmetechnik für den Einsatz im Rohgas von Zementwerken	22
3.3	Entwicklung und Konstruktion eines Probenahmesystems für hochreaktive Gaskomponenten im hochbeladenen Rohgas von Zementwerken	24
3.3.1	Anforderungen an ein Probenahmesystem	24
3.3.2	Aufbau und Funktionsweise des HDTP300	24
3.3.2.1	Messsonde	24
3.3.2.2	Schaltkasten	26
3.4	Laborvorversuche	27
3.4.1	Versuchsaufbau	27
3.4.2	Vorversuch 1: Bestimmung von systematischen Abweichungen des Laboraufbaus	28
3.4.3	Vorversuch 2: Vergleich der beiden eingesetzten SO <sub>3</sub> -Bestimmungsverfahren	29
<b>4</b>	<b>Laborversuche</b>	<b>31</b>
4.1	Anlass und Ziel der Laborversuche	31
4.2	Versuchsaufbau	31
4.3	Versuchsdurchführung	31
4.4	Ergebnisse der Laboruntersuchungen	33

4.4.1	Absorption von $\text{SO}_3$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$	33
4.4.2	Absorption von $\text{HCl}$	38
4.5	Diskussion der Laborergebnisse	39
<b>5</b>	<b>Betriebsversuche</b>	<b>41</b>
5.1	Anlass und Ziel der Betriebsversuche	41
5.2	Versuchsdurchführung	41
5.2.1	Messtechnik und Gasanalyse	42
5.2.2	Feststoffprobenahme	42
5.3	Ergebnisse der durchgeführten Betriebsversuche	43
5.3.1	Ofenanlage A	43
5.3.2	Ofenanlage B	46
5.3.3	Ofenanlage C	50
5.3.4	Ofenanlage D	52
5.3.5	Ofenanlage E	54
5.3.6	Ofenanlage F	57
5.4	Zusammenfassung der Betriebsversuchsergebnisse	59
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>68</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>76</b>

# 1 Einleitung und Motivation

Drehofenanlagen der Zementindustrie sind im Regelfall für einen Betrieb von mindestens 20 Jahren ausgelegt. Nicht alle Komponenten besitzen die gleiche erwartete Lebenszeit der ganzen Anlage. Stetige Modifikationen an den einzelnen Aggregaten zur Optimierung des Produktionsprozesses und insbesondere der Verschleiß auf Grund hoher thermischer, mechanischer und chemischer Belastungen führen dazu, dass die einzelnen Bauteile in regelmäßigen Zeitintervallen gewartet, repariert oder ersetzt werden. Auf diese Weise werden in der Praxis Lebenszeiten der Ofenanlagen von 40 und mehr Jahren erreicht.

Während der jährlichen Grundreparatur sind an den einzelnen Anlagenkomponenten meist kostenintensive Instandhaltungsmaßnahmen nötig. Der vollständige Abgasweg nach dem Wärmetauscher, insbesondere die gasführenden Rohrleitungen hinter dem Verdampfungskühler, der Hauptabgasfilter (Schlauch- bzw. Elektrofilter) und der Abgaskamin sind in den meisten Fällen von Korrosionsschäden betroffen. Vielfach sind großflächige Materialabträge wie auch muldenförmiger Lochfraß zu beobachten. Sobald kritische Schäden lokalisiert werden, müssen diese zur Sicherstellung des reibungslosen Produktionsbetriebes ausgebessert werden.

Emissionsmessungen an Drehofenanlagen zeigen, dass anorganische Chlorverbindungen, Schwefeldioxid und Stickoxide in unterschiedlichen Konzentrationen im Abgas auftreten können [VDZ 11]. Diese Gasspezies besitzen das Potential, mit der stets vorhandenen Prozessfeuchte Säuren zu bilden. Die Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  besitzen gegenüber Stahl eine oxidierende bzw. aufkohlende Wirkung, die jedoch im Vergleich zur Aggressivität der bildbaren Säuren nicht von großer Relevanz ist. Der Staub des Rohgases beinhaltet zusätzlich chloridische und sulfatische Salze, die in Verbindung mit kondensierten wässrigen Medien auch ein gewisses Korrosionspotential besitzen.

In der Zementindustrie wird Korrosion im Abgasweg zunächst auf den Angriff von kondensierten Säuren während des laufenden Betriebes zurückgeführt und teilweise kontrovers diskutiert. Analog wird argumentiert, dass durch die sehr hohe Beladung des Abgases mit karbonatischen Stäuben jegliche potentiell gebildete Säure augenblicklich neutralisiert wird und die Korrosion deshalb anderer Genese sein muss. Zur Überprüfung dieser Hypothesen wurden im Rahmen dieser Arbeit Laborversuche durchgeführt, um das Absorptionspotential des im Abgas auftretenden Staubes bezüglich Schwefel- und Salzsäure zu untersuchen. Bisher wurden noch keine wissenschaftlich fundierten Untersuchungen durchgeführt, die grundlegend klären, ob diese Annahmen gerechtfertigt sind, sowie um welche Korrosionsmechanismen es sich denn handelt.

Das Fachgebiet der Korrosion zeichnet sich durch seine Breite und Komplexität aus. Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb, die potentiellen Ursachen der beobachteten Korrosionsschäden während des laufenden Betriebes einer Drehofenanlage der Zementindustrie zu untersuchen. Dabei soll insbesondere geklärt werden, ob überhaupt und im Speziellen welche Säuren sich im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen nachweisen lassen und ob sich diese korrosiv auswirken. Weiterhin ist zu klären, ob neben den genannten Gasspezies grundsätzlich auch Schwefeltrioxid bzw. Schwefelsäure im Abgas von Drehofenanlagen auftreten. Während des laufenden Produktionsbetriebes sind lediglich Säuren für die betrachteten Korrosionserscheinungen von Relevanz, die auf Grund der vorherrschenden Bedingungen im Abgas tatsächlich auskondensieren. Neben der Definierung der Voraussetzungen für die Säurekondensation ist

fraglich, inwieweit die bisher eingesetzte Mess- bzw. Probenahmetechnik für die korrekte Bestimmung saurer Gaskomponenten im hochstaubhaltigen Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie geeignet ist.

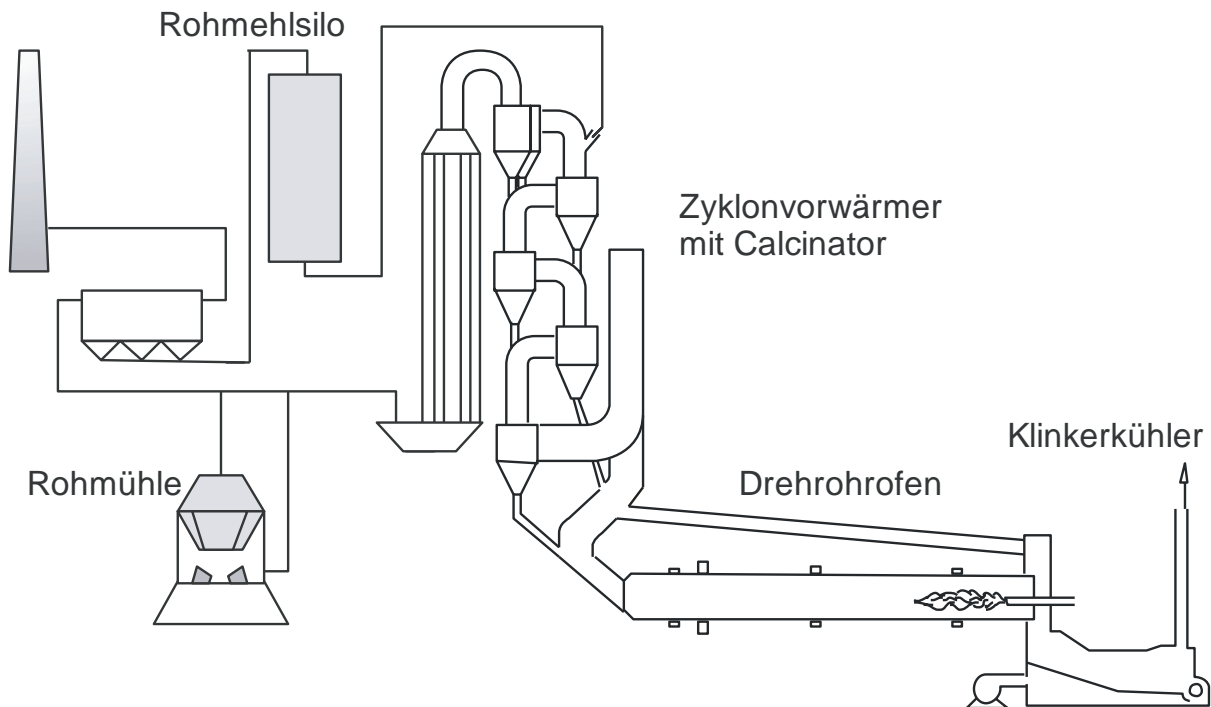
Mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten und konstruierten Probenahmesystems „HDTP300“ wurden Messungen in verschiedenen Zementwerken durchgeführt, um den qualitativen Nachweis von Schwefelsäure zu erbringen, sowie die quantitativen Mengen an Schwefelsäure im Rohgas von Drehofenanlagen zu erfassen. Im Falle, dass  $\text{SO}_3$  nachgewiesen werden konnte, galt es, den Mechanismus der Genese dieser Verbindung zu erschließen. Aufbauend auf den durchgeführten Untersuchungen sollten wirtschaftlich vertretbare Maßnahmen zur Verminderung der Säurekonzentrationen im Abgas definiert werden, um dadurch die Korrosionsschäden zu vermindern oder zu vermeiden.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Grundlagen des Klinkerbrennprozesses

#### 2.1.1 Verfahrensführung

Portlandzementklinker wird heute überwiegend in Öfen mit Zyklonvorwärmer hergestellt, nur ein geringer Teil wird in Öfen mit Rostvorwärmer (Lepolöfen) gebrannt. Die grundsätzliche Verfahrensführung für eine solche Ofenanlage mit Zyklonvorwärmer ist in **Bild 2–1** dargestellt.



**Bild 2–1** Prozessfließschema des Klinkerbrennprozesses (Zyklonvorwärmanlage)

„Die Rohstoffe (Kalkstein und Ton oder deren natürliches Gemisch Kalksteinmergel) des Klinkerbrennprozesses werden nach ihrer Gewinnung im Steinbruch in Mischbetten vorhomogenisiert und anschließend in einer Mahltrocknungsanlage zerkleinert, homogenisiert und getrocknet. Hierbei lassen sich die Prozessgase von Drehofen und Vorwärmer nutzen. Das auf diese Weise erzeugte ofenfertige Rohgut wird im Ofenmehlsilo zwischengelagert.

In Zyklonvorwärmern wird das Ofenmehl im Gegenstrom zu den Abgasen des Drehrohröfens erwärmt und teilweise ‚entsäuert‘ bzw. ‚calciniert‘. Hierunter versteht man die Reaktion des im Kalkstein enthaltenen Calciumcarbonats zu Calciumoxid unter Bildung von Kohlenstoffdioxid. Diese Reaktion wird dann je nach Anlagenart entweder in einem Calcinator oder im Drehrohröfen abgeschlossen. Für das Funktionieren des Zyklonvorwärmerprinzips ist einerseits das Verhältnis von Brenngutmassenstrom und Gasgeschwindigkeit in den Steigschächten und Zyklonen von ausschlaggebender Bedeutung. Das Verhältnis kann nur in gewissen Grenzen verändert werden, ohne dass der Transport bzw. die Abscheidung des Brenngutes behindert wird. Andererseits ist für die Energiebilanz des Vorwärmers (und damit der gesamten Ofenanlage) das sog. Kapazitätsstromverhältnis, also das Verhältnis des tatsächlichen Abgasenthalpiestroms



zu dem für die Vorwärmung des Brennguts erforderlichen Energiestrom, entscheidend. Das Abgas verlässt den Vorwärmer mit einer Temperatur von 280 bis 400 °C. Je nach Betriebsart wird es zur Trocknung der Rohstoffe in der Rohmühle (Verbundbetrieb) genutzt oder aber direkt zur Entstaubungseinrichtung geführt (Direktbetrieb). Für die Entstaubung des Prozessgases werden in der Zementindustrie Elektrofilter oder Gewebefilter ggf. mit Vorabscheider verwendet. Die erforderliche Abgaskonditionierung erfolgt im Verdampfungskühler.

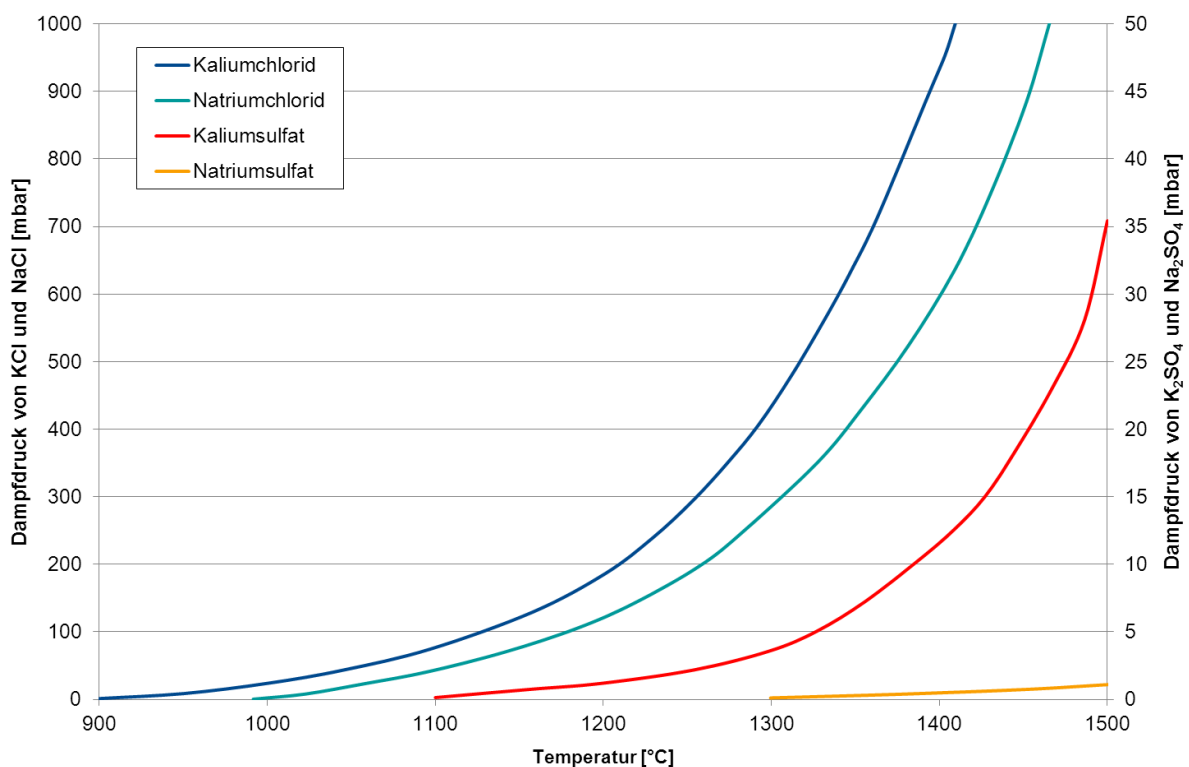
Bei neueren Ofenanlagen ist ein sog. Calcinator zwischen Zyklonvorwärmer und Drehofen angeordnet. Er besteht aus einem Steigschacht, in dem Ofengas und Brenngut im Gleichstrom geführt werden und intensiv miteinander reagieren. Hierzu wird das aus der zweituntersten Zyklonstufe austretende Heißmehl in die Drehhofengase aufgegeben, die sich dadurch von etwa 1100 bis 1200 °C auf die Entsäuerungstemperatur von etwa 830 °C abkühlen. Um die endotherm ablaufende Reaktion aufrechtzuerhalten, werden im Calcinator Brennstoffe zugegeben, deren Wärmeeintrag je nach Ofenanlage bis zu 60 % des gesamten Brennstoffenergiebedarfs betragen kann. Im Vergleich zu Anlagen ohne Calcinator erhöht sich der Vorentsäuerungsgrad des Rohmehls von 40 bis 50 % auf über 90 %. Entsprechend kann der Drehrohrföfen kleiner ausgelegt bzw. mit höherer Durchsatzleistung betrieben werden. Aufgrund des durch die Gleichgewichtsreaktion der Entsäuerung vorgegebenen Temperaturbereichs für die Entsäuerung von 830 bis 850 °C im Calcinator ermöglicht die Vorcalciniertechnik den flexiblen Einsatz von heizwertarmen, ballastreichen Brennstoffen, wie z. B. aschereichen Kohlen oder bestimmten Sekundärbrennstoffen. Die dort benötigte Verbrennungsluft kann entweder durch das Drehrohr geführt oder mit Hilfe einer weiteren Gasleitung (Tertiärluftleitung) unmittelbar zum Calcinator geleitet werden. Das Vorcalcinierverfahren mit Tertiärluftleitung erlaubt den Einsatz von bis zu 60 % der benötigten Brennstoffenergie in der Zweitfeuerung, während der Anteil beim Verfahren ohne Tertiärluftleitung meist weniger als 30 % beträgt. In der Hauptfeuerung des Ofens werden dagegen heizwertreiche Brennstoffe mit geeigneten chemischen, physikalischen und reaktionstechnischen Eigenschaften verfeuert, um maximale Gastemperaturen von mehr als 2000 °C zu erreichen. Das Material wird hierdurch bis zu einer Sintertemperatur von ca. 1450 °C aufgeheizt. In teilweise schmelzflüssiger Phase findet die chemisch-mineralogische Klinkerphasenbildung statt. Diese Klinkerphasen (Calciumsilicate und Calciumaluminat) verleihen dem Zement seine charakteristischen Eigenschaften. Noch im Ofen erfolgt die sog. Vorkühlung des Klinkers. Die Verweilzeit des Klinkers und die Reaktionsbedingungen in der Vorkühlzone sowie die Kühlgeschwindigkeit haben einen bedeutenden Einfluss auf die spätere Klinkerqualität bzw. Zementeigenschaften [SYL 95]. Beeinflusst werden diese Parameter durch die Brennerposition, die Sekundärlufttemperatur und die Gasatmosphäre (standardmäßig Luft).

Der fertig gebrannte Heißklinker fällt aus dem Ofen in den Klinkerkühler, wo er durch im Kreuzstrom geführte Kaltluft schnell abgekühlt wird. Zur Rekuperation der Wärmeenergie wird die erhitzte Luft als Verbrennungsluft dem Ofen und ggf. dem Calcinator zugeführt. Für die Kühlung des Klinkers wird je nach Kühlerbauart zwischen 0,9 bis > 2,0 m<sup>3</sup>/kg Klinker Frischluft benötigt. Dabei werden Kühlerwirkungsgrade bis zu 70 - 80 % erreicht. Die nicht als Verbrennungsluft genutzte Kühlluft wird als sog. Kühlerabluft abgeleitet. Der gebrannte Klinker wird fein gemahlen und gemeinsam mit einem Sulfatträger zu Zement verarbeitet.“ [KOR 13]

### 2.1.2 Stoffkreisläufe

Die zur Klinkerproduktion benötigten Rohstoffe Kalkstein, Mergel, Ton und die verschiedenen Korrekturstoffe beinhalten je nach Herkunft unterschiedlich starke Konzentrationen kreislaufbildender und gleichzeitig korrosiver Stoffe. Diese liegen als organisch und anorganisch gebundene Sulfate, Sulfide, Chloride und Alkalien vor, die bei der Erhitzung des Rohmehles im Wärmetauscher bei unterschiedlichen Temperaturen freigesetzt werden. Des Weiteren werden zusätzlich signifikante Massenströme von Sulfaten und Chloriden durch die eingesetzten Brennstoffe in das System eingebracht.

Die gebundenen Chlorverbindungen werden bei den vorherrschenden Brennbedingungen im Bereich der Hauptflamme verdampft und in die Gasphase überführt. Auf Grund des hohen Angebotes von freigesetztem Kalium- und Natriumoxid in der reaktiven Zone des Ofensystems bildet freies Chlor überwiegend Salze der Verbindungen NaCl und KCl. Diese kondensieren auf den Brenngutpartikeln abhängig von den Betriebsbedingungen im Ofeneinlauf bzw. in den untersten Zyklonstufen des Wärmetauscherturms. Mit den Brenngutpartikeln werden die Chlorfrachten wieder in Richtung der Sinterzone transportiert. Dort verdampfen diese nahezu vollständig (vgl. **Bild 2–2**) und werden mit den Verbrennungsgasen wieder in Richtung Ofeneinlauf transportiert. Durch die stetige Verdampfung und Kondensation infolge des Gegenstromprozesses entsteht im Heißbereich ein sogenannter „innerer Kreislauf“. Zu einem geringen Teil verlassen die Chloride den inneren Kreislauf in gebundener Form mit dem Klinker bzw. mit dem Teilgasstrom, der über ein Bypasssystem am Ofeneinlauf abgezogen wird.



**Bild 2–2** Dampfdrucke ausgewählter Alkaliverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur; nach [BUC 80]

Ein kleiner Teilmassenstrom von chloridischen Verbindungen verlässt mit dem Rohgas (Rohgas bezeichnet den staubbeladenen Abgasstrom, der vom Ofensystem ausgehend bis zur jeweiligen Entstaubungsendstufe in der Prozesskette strömt) den Wärmetauscherturm und wird

in den sogenannten äußeren Kreislauf (Wärmetauscherturm-Rohmühlen-Kreislauf) überführt. In diesem Kreislauf werden die kondensierten Chlorverbindungen mit dem Rohgasstaub im Hauptabgasfilter abgeschieden und dem Rohmehl wieder zugegeben [SPR 82].

Der rohstoffgebundene Schwefel wird je nach Bindungsform bei der Erhitzung des Rohmehl-les in verschiedenen Bereichen des Prozesses als gasförmiges  $\text{SO}_2$  freigesetzt. Dabei ist zwischen leicht- und schwerflüchtigen Schwefelverbindungen zu unterscheiden. Die leichtflüchtigen Schwefelverbindungen Pyrit, Markasit, Magnetkies, Calciumsulfit und organische Verbindungen werden in den obersten Zyklonstufen des Wärmetauschers bei Temperaturen von 500 bis 600 °C verflüchtigt und oxidiert. Das dabei freigesetzte  $\text{SO}_2$  gelangt in den äußeren Kreislauf und wird dort zum größten Teil bei der Abgasverwertung in der Rohmühle und in gewissen Fällen durch den Einsatz von  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen (z.B. Eindüsung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in den Abgasstrom) als  $\text{CaSO}_4$  eingebunden. Der so gebundene Schwefel wird in den inneren Kreislauf überführt. Der übrige  $\text{SO}_2$ -Massenstrom wird über den Kamin emittiert.

Alkali- und Calciumsulfate repräsentieren die im Prozess auftretenden schwerflüchtigen Schwefelverbindungen. Diese werden erst oberhalb von 1000 °C, d. h. im Ofeneinlauf und im Ofenrohr teilweise zersetzt (vgl. Bild 2–2). Aufgrund der Abhängigkeit dieser Reaktion von dem Sauerstoffpartialdruck kann die Zersetzungs- bzw. Verdampfungstemperatur je nach Betriebssituation variieren. Der brennstoffgebundene Schwefel wird während der Verbrennung direkt in den inneren Kreislauf überführt. Das freigesetzte  $\text{SO}_2$  wird im inneren Kreislauf hauptsächlich durch bereits entsäuertes CaO oder durch dampfförmig vorliegende Alkalien gebunden. Als Calcium- bzw. Alkalisulfat wird der Schwefel letztendlich als Bestandteil des Klinkers aus dem System ausgetragen und trägt im Zement wesentlich zu dessen Produkteigenschaften bei [SEI 05, SPR 64].

Ohne den Einsatz von Maßnahmen zur Entlastung des inneren Kreislaufs können die Chlor- und Schwefelsalze Konzentrationsniveaus erreichen, die zu starker Ansatzbildung bis hin zu Betriebsstörungen führen können. Es besteht die Möglichkeit, die entsprechenden Kreisläufe mit verschiedenen Maßnahmen zu regulieren. Die Schwefelkreisläufe lassen sich mit Hilfe eines Heißmehl-, Staub- oder Gasbypasses entlasten. Der Chlorkreislauf kann lediglich über einen Gasbypass effektiv reduziert werden. Aus diesem Grund muss spätestens ab einem Chlorinput von 0,4 - 0,6 g (Cl)/kg (Klinker) ein Gasbypass am Ofeneinlauf installiert werden. Die Effektivität der einzelnen Bypassarten bezüglich der jeweiligen Kreislaufkomponenten unterscheidet sich zum Teil erheblich. Eine detaillierte Darstellung der heutzutage eingesetzten Bypassstechnologien für Drehofenanlagen der Zementindustrie ist in [VDZ 13] beschrieben [MEI 79, SPR 82, SUC 12, HOP 98, LOC 72].

## **2.2 Prozessfeuchte und Wassertaupunkt im Abgas von Drehofenanlagen der Zementindustrie**

Die im Abgas einer Drehofenanlage vorliegende Prozessfeuchte stammt zum einen aus Verbrennungs- und zum anderen aus Trocknungsprozessen. Je nach Rohmaterial- und Brennstofffeuchte und -zusammensetzung können Wasserkonzentrationen am Kamin von bis zu über 30 Vol.-% erreicht werden. Die Taupunkttemperatur, bei der die Prozessfeuchte kondensiert, hängt von der Wasserkonzentration ab. Die Bestimmung und Berechnung des Wassertaupunktes wurde bereits durch eine Vielzahl von Autoren mit Hilfe von theoretischen Ansätzen und empirischen Methoden untersucht. Die Arbeit von [HEI 80] enthält diesbezüglich eine ausführliche Literaturübersicht. Zur Berechnung des Dampfdruckes von Wasser existieren präzise Gleichungen [SON 79], die mit Hilfe von unter kontrollierten Laborbedingungen ex-

perimentell ermittelten Dampfdruckwerten entwickelt wurden. Jedoch ist festzuhalten, dass die entwickelte Berechnungsgleichung für Messungen in Industrieanlagen nicht sinnvoll einsetzbar ist. Die in der Praxis eingesetzten Messapparaturen erreichen nicht die Genauigkeiten der im Labor eingesetzten Präzisionsmessgeräte. Aus diesem Grund ist die Berechnungsformel für den Wassertaupunkt nach [SON 79] für die bisher durchgeführten Untersuchungen nicht geeignet. Ausgehend von der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung hat Magnus [MAG 44] für die Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes von Wasser den Zusammenhang in Gleichung 2-1 formuliert.

$$e = 4,525 \cdot 10^{\frac{7,4475 \cdot t}{234,69+t}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

e: Sättigungsdampfdruck von Wasser [mmHg]

t: Temperatur [°C]

Nach [HEI 80] hat [SON 79] für die sog. Magnusformel (Gleichung 2-1) präzisere Konstanten als der originäre Autor abgeleitet, die zu der folgenden Gleichung 2-2 führten:

$$e_w = 611,213 \cdot e^{\left(\frac{17,5043 \cdot t}{241,2+t}\right)} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

e<sub>w</sub>: Wasserdampfdruck [Pa]

Diese Gleichung wird im Folgenden für alle nachstehenden Berechnungen genutzt, da die zu ermittelnden Größen zur Auswertung in der Praxis und den dort auftretenden Arbeitsbedingungen mit einem vertretbaren apparativen Aufwand gut erfasst werden können.

### 2.3 Saure Gaskomponenten im Abgasweg von Zementwerken

Die in der Klinkerproduktion eingesetzten Roh- und Brennstoffe beinhalten je nach ihrer Herkunft unterschiedlich hohe Konzentrationen an korrosiv wirkenden Elementen. Diese liegen als organisch und anorganisch gebundene Sulfate, Sulfide, Chloride und Stickstoffverbindungen vor. Während der Erhitzung des Rohmehles und der Brennstoffverbrennung werden die Verbindungen aufgespalten und in die Gasphase überführt. Die durch die thermischen Prozesse freigesetzten Gase gehen je nach originärer mineralogischer Verbindung, chemischer Bindungsart direkt nach Freisetzung und Ort der Freisetzung zu einem gewissen Anteil in den inneren bzw. äußeren Stoffkreislauf über, werden in fest gebundener Form mit dem Klinker ausgetragen oder am Abgaskamin emittiert. Des Weiteren können die verschiedenen Gasspezies in Verbindung mit der Abgasfeuchte unter bestimmten Prozessbedingungen als Edukte für Säuren dienen. Die für die Anlagenkorrosion relevanten und theoretisch bildbaren Säuren, deren Edukte und die zugehörigen Quellen sind in **Tabelle 2-1** zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 2-1** Auftretende Gase in einer modernen Zementdrehofenanlage mit Wärmetauscherturm und die daraus potentiell entstehenden Säuren [SUC 13]

Säure	Gas (Edukt)	Quelle
Salpetrige Säure (HNO <sub>2</sub> )	NO & NO <sub>2</sub>	Brennstoffe
Salpetersäure (HNO <sub>3</sub> )	NO <sub>2</sub>	Brennstoffe
Salzsäure (HCl)	Cl-Verbindungen	Rohmaterialien, Brennstoffe
Schweflige Säure (H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	SO <sub>2</sub>	Rohmaterialien, Brennstoffe
Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	SO <sub>3</sub>	Rohmaterialien, Brennstoffe

### 2.3.1 Säurebildung aus anorganischen Chlorverbindungen

Chlor wird als Chloride über Brenn- und Rohstoffe in das Ofensystem eingetragen. Diese Chloride liegen im Abgas als Aerosolpartikel, kondensierte Salz- und Schwermetallverbindungen vor. Während der Rezirkulierung im äußeren Kreislauf kann ein Teil der Chlorfracht über heterogene Reaktionsprozesse zu Salzsäure umgewandelt werden.

Die Taupunkttemperatur von Salzsäure ergibt sich aus den im Abgas vorherrschenden Wasser- und HCl-Partialdrücken. [KIA 81] hat ausgehend vom thermodynamischen Gleichgewicht des Systems H<sub>2</sub>O-HCl den Taupunkt für HCl in Form von Gleichung 2–3 definiert.

$$\frac{1000}{t_d} = 3,7368 - 0,1591 \cdot \ln(p_{H_2O}) - 0,0326 \cdot \ln(p_{HCl}) + 0,00269 \cdot \ln(p_{H_2O}) \cdot \ln(p_{HCl})$$

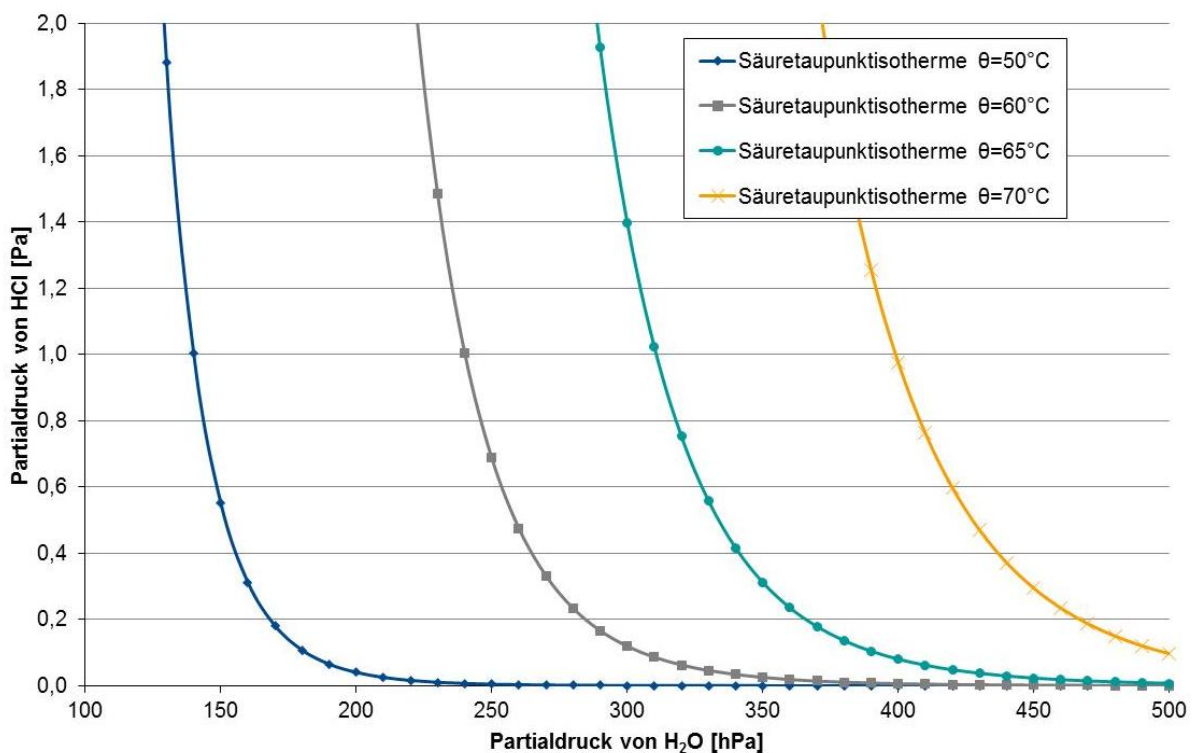
Gleichung 2–3

$t_d$ : Salzsäuretaupunkttemperatur [K]

$p_{H_2O}$ : Partialdruck von Wasser [mmHg]

$p_{HCl}$ : Partialdruck von Salzsäure [mmHg]

In Bild 2–3 sind eine Auswahl der nach Gleichung 2–3 berechneten Isothermen des HCl-Taupunktes für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Dabei wurde nur der Bereich gezeichnet, der die Bedingungen, die im Abgas von Drehofenanlagen vorherrschen, widerspiegelt. In der Kraftwerksindustrie wird vornehmlich der von [KIA 81] entwickelte Zusammenhang für die Bestimmung des HCl-Taupunktes genutzt [HUI 04]. Daher wird auch in der vorliegenden Arbeit diese Berechnungsmethode angewendet.



**Bild 2–3** Salzsäuretaupunktisothermen in Abhängigkeit des Wasser- und HCl-Partialdruckes; nach Gleichung 2–5

### 2.3.2 Säurebildung aus Stickstoffoxiden

Während des Klinkerbrennprozesses werden die Stickstoffoxide NO und NO<sub>2</sub> gebildet. In der Drehofen- und Calcinatorfeuerung entsteht über unterschiedliche Reaktionsprozesse und in jeweils unterschiedlichem Maße thermisches NO, Brennstoff-NO und promptes NO [PAY 81, SOE 81, KRE 85, KRE 86, ZEL 46, JOO 06, FEN 72a, FEN 72b, HAY 75]. Aufgrund der thermodynamischen Bildungsvoraussetzungen wird das Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> während des Produktionsbetriebes nur in sehr geringen Mengen generiert [SCH 87]. Um die gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte einzuhalten, wird zur NO<sub>x</sub>-Reduktion eine Vielzahl primärer und sekundärer Minderungsmaßnahmen eingesetzt. Beispielhaft sind die SNCR- (Selective Non Catalytic Reaction) und SCR- (Selective Catalytic Reaction) Technologie (letztere in Deutschland derzeit noch in Demonstrationsprojekten) zu nennen [BOD 04, SCH 06, BAT 10]. Trotz der Anwendung unterschiedlicher Verfahren sind im Abgas stets nennenswerte NO<sub>x</sub>-Konzentrationen vorhanden [GAJ 99, SCH 87, SCH 90, VDZ 14]. Die Stickstoffoxide können mit dem im System stets vorhandenen Wasser nach Gleichung 2–4 und 2–5 reagieren und es können salpetrige bzw. Salpetersäure entstehen [HAR 86].



### 2.3.3 Säurebildung aus Schwefeldioxid

Das Element Schwefel wird in das Ofensystem über Roh- und Brennstoffe eingetragen. In oxidierter Form als gasförmiges SO<sub>2</sub> und fest gebundenen Sulfaten ist Schwefel im ganzem Ofensystem stets präsent (vgl. Kapitel 2.1.2). Bei gleichzeitigem Auftreten von Wasser als Kondensat und gasförmigem SO<sub>2</sub> kann schweflige Säure nach Gleichung 2–6 entstehen.



„Liegen beide Komponenten in gasförmiger Phase vor, so verhalten sie sich indifferent. Liegt das Wasser dagegen in flüssiger Phase vor, so kommt es zunächst zu einem physikalischen Lösungsvorgang und daran anschließend zu einer chemischen Dissoziationsreaktion“ [HAR 86]. Die Voraussetzungen für diesen Reaktionsmechanismus können im Abgasweg von Drehofenanlagen unter gewissen Bedingungen gegeben sein.

### 2.3.4 Säurebildung aus Schwefeltrioxid

Schwefeltrioxid kann über verschiedene Reaktionswege gebildet werden. Im Wesentlichen ist zwischen der homogenen und heterogenen Bildung zu unterscheiden. Der im Klinkerbrennprozess freigesetzte Schwefel kann bei der Verbrennung und im Abgasweg nach dem Reaktionsgleichgewicht der Gleichung 2–7 über den homogenen Bildungsweg zu SO<sub>3</sub> oxidieren.



Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante

$$\log K_p = -\frac{5186,5}{T} - 0,611 \cdot \log T + 6,7497 \quad \text{Gleichung 2-8}$$

K<sub>p</sub>: Gleichgewichtskonstante

T: Temperatur [K]

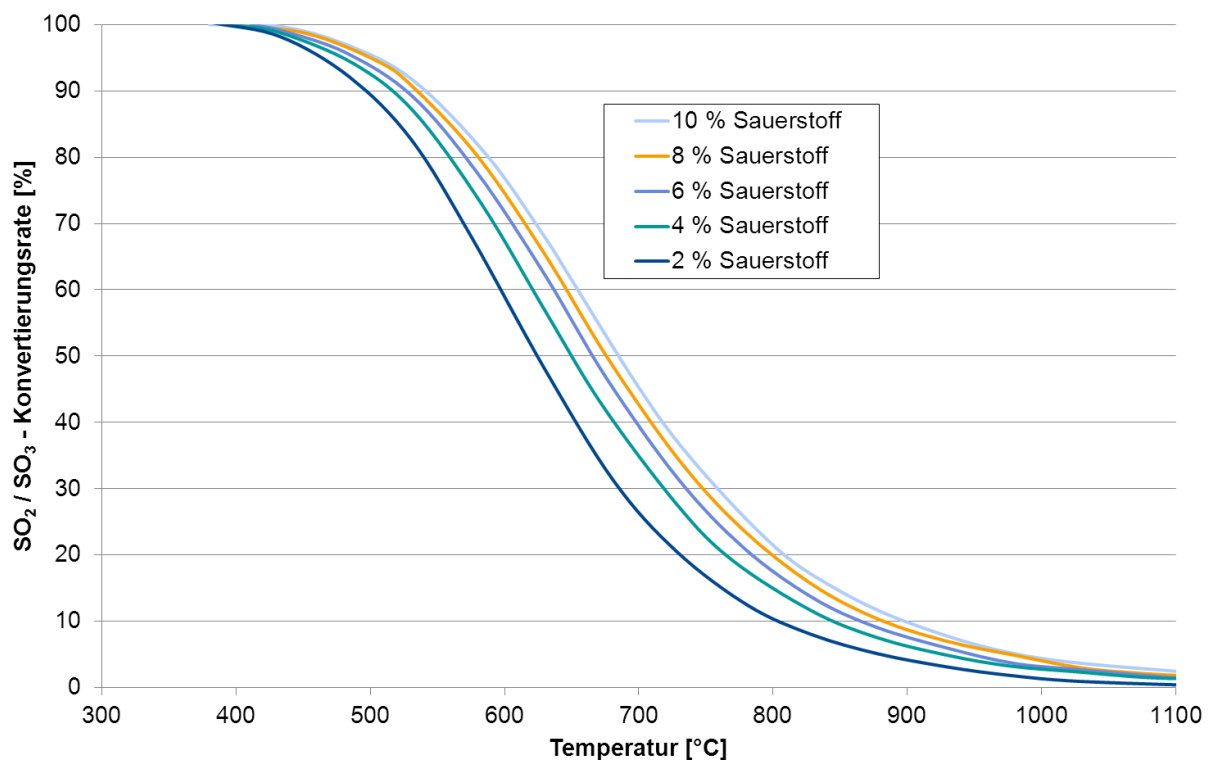
nach [BOD 05, GUM 53] lässt sich die  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konvertierungsrate  $K_r$  nach [HOC 89] als

$$K_r = \left[ 1 + \frac{10}{K_p(T) \cdot \sqrt{c_{\text{O}_2}}} \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

$K_r$ :  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konvertierungsrate [%]

$c_{\text{O}_2}$ : Sauerstoffkonzentration [Vol.-%]

angeben und berechnen. Bei konstantem Druck von einem bar ist somit die Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  lediglich vom  $\text{O}_2$ -Gehalt und der Temperatur abhängig. Die Konvertierungsrate  $K_r$  für verschiedene Sauerstoffgehalte in Abhängigkeit der Temperatur ist in **Bild 2-4** dargestellt. Die Kurvenverläufe zeigen deutlich auf, dass bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht vollständig auf der Seite von  $\text{SO}_3$  liegt (vgl. **Bild 2-4**).



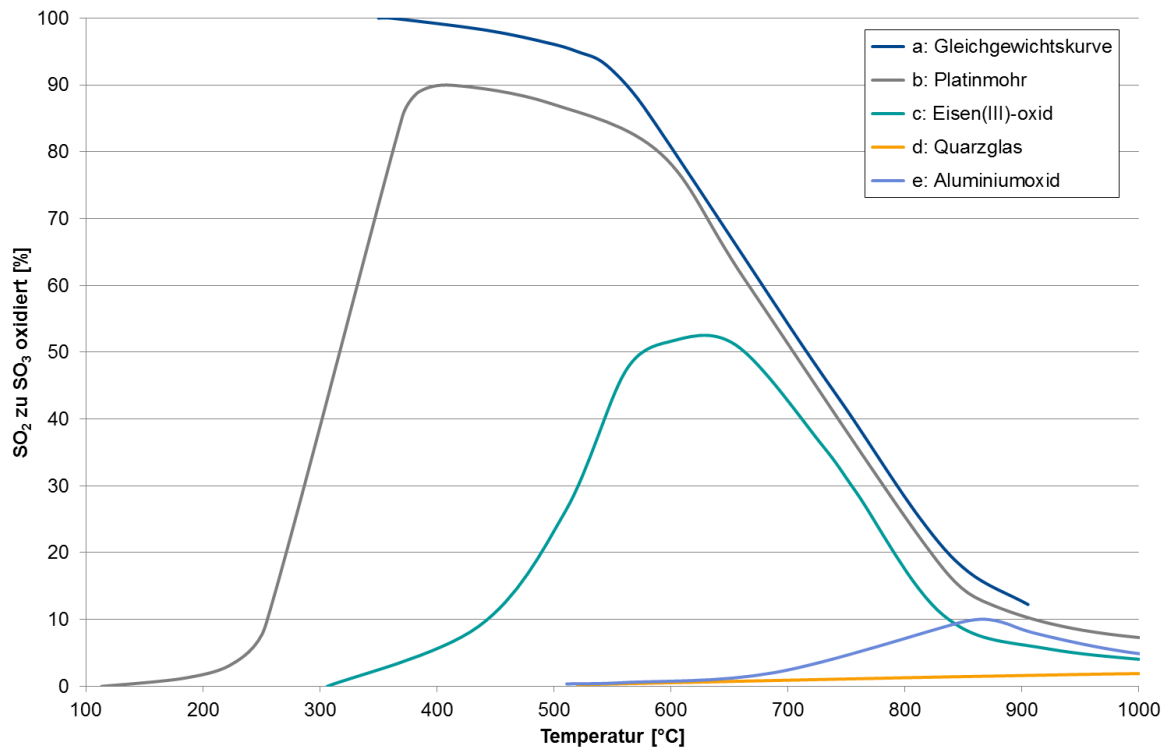
**Bild 2-4**  $\text{SO}_2$ -Konvertierungsrate im Gleichgewicht; nach [HOC 89, SCH 84]

Die Reaktionskinetik sinkt allerdings mit fallender Temperatur bis die Umsetzungsrate so gering wird, dass der Gleichgewichtsumsatz während der kurzen Verweilzeit im Reaktionsbereich nicht mehr erreicht wird [BRA 68]. Bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C konkurriert die in der Gasphase ablaufende homogene  $\text{SO}_3$ -Bildung mit der stetigen Dissoziationsreaktion zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$ . Deshalb entstehen über diesen Reaktionsweg bei hohen Temperaturen nur sehr geringe Mengen  $\text{SO}_3$ .

Die homogene katalytische Umsetzung von  $\text{SO}_2$  bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C mit Hilfe von Stickstoffoxiden und die heterogene katalytisch induzierte  $\text{SO}_3$ -Bildung sind hauptsächlich für relevante  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen im tieferen Temperaturbereich verantwortlich [HOC 89, STR 86, CUL 72]. Die Untersuchungen von Wickert haben gezeigt, dass unter den in [WIC 57] beschriebenen Laborbedingungen insbesondere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stark katalytische Eigen-

schaften besitzt und wesentlich zur  $\text{SO}_3$ -Bildung beitragen kann. Auch wurde bei den Stoffen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geringe bis moderate katalytische Aktivitäten nachgewiesen (vgl. **Bild 2–5**).

Die genannten Oxide sind im Wärmetauscherturm und Abgasbereich von Drehofenanlagen in signifikanten Mengen in der Gasphase suspendiert. In den meisten Anlagen sind Staubbela-dungen von 30 bis  $300 \text{ g/Nm}^3$  zu beobachten. In Ausnahmefällen können nach der Rohmühle auch bis zu  $1000 \text{ g/Nm}^3$  auftreten. Diese hohen Mengen an katalytisch wirkenden Oxiden könnten quantitativ relevante Mengen  $\text{SO}_3$  generieren.



**Bild 2–5**  $\text{SO}_2$ -Oxidation mit verschiedenen Katalysatoren; a: Gleichgewichtskurve, b: Platinmohr, c:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , d: Quarzglas, e:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nach [WIC 57]

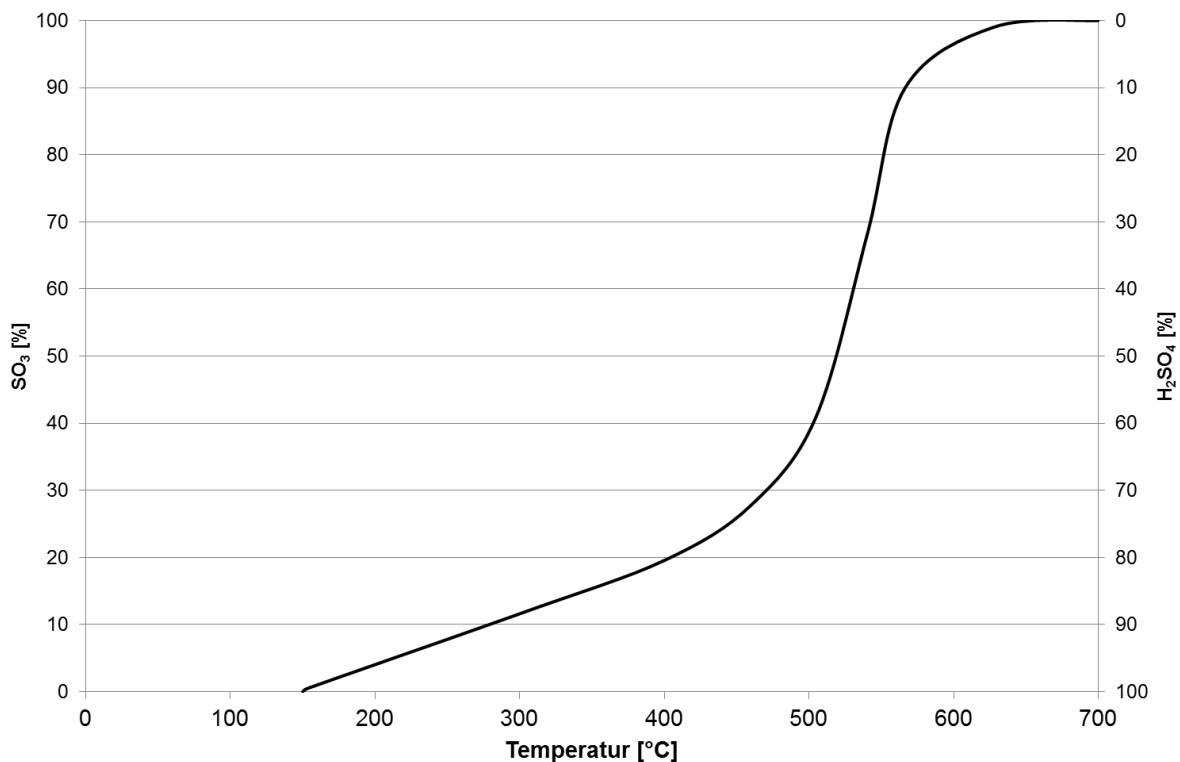
Sobald  $\text{SO}_3$  im Abgas auftritt, kann mit der vorhandenen Prozessfeuchte Schwefelsäure entstehen. „Unterhalb von  $580^\circ\text{C}$  verbindet sich das  $\text{SO}_3$  mit dem im Rauchgas stets ausreichend vorhandenen Wasserdampf gemäß der Gleichung



In **Bild 2–6** ist diese Umwandlung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt [...]. Bis etwa  $200^\circ\text{C}$  ist das  $\text{SO}_3$  nahezu vollständig in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergegangen“ [ROL 73].

Im Abgasweg des Klinkerbrennprozesses wird in den meisten Fällen im Direktbetrieb das Abgas im Verdampfungskühler mit Hilfe von Wasser auf ein Temperaturniveau  $< 200^\circ\text{C}$  konditioniert. Dies führt dazu, dass an diesem Punkt der Anlage jegliches potentiell gebildetes  $\text{SO}_3$  als Schwefelsäure vorliegt und beim Erreichen des Taupunktes auskondensieren kann. Im Falle, dass gleichzeitig niedrige Säurekonzentrationen und hohe Feuchtegehalte im Abgas auftreten, liegt die Schwefelsäure bei Kondensation in dissoziierter Form vor. In diesem Zustand reagiert die Säure sehr aggressiv und besitzt ein sehr hohes Korrosionspotential.





**Bild 2-6** Umwandlung von SO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur; nach [ROL 73]

Das Zweistoffsystem H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und die Bestimmung des Schwefelsäuretaupunktes wurden bereits von vielen Autoren intensiv untersucht. Ausführliche Literaturübersichten sind in den Arbeiten von [ROL 73, STR 86, HOC 89] zusammenfassend dargestellt. Im Abgas von Zementdrehöfen sind lediglich geringe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dampfdrücke zu erwarten. Auf Grund der hohen Reaktivität dissoziiert oder reagiert das SO<sub>3</sub> mit den im Klinkerproduktionsprozess vorhandenen Verbindungen, bevor dieses zu Schwefelsäure umgewandelt werden kann. Für niedrige Schwefelsäurepartialdrücke haben die Autoren [HAA 62] Präzisionsmessungen mit einer Umlaufapparatur durchgeführt. Aus den experimentell ermittelten Ergebnissen haben die Autoren für den Schwefelsäuretaupunkt in Abhängigkeit der Partialdrücke von Wasser und Schwefelsäure den Zusammenhang in Gleichung 2-11 definiert.

$$\vartheta = 122,4 + 27,6 \cdot \lg p_{H_2O} + 18,7 \cdot \lg p_{H_2SO_4} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

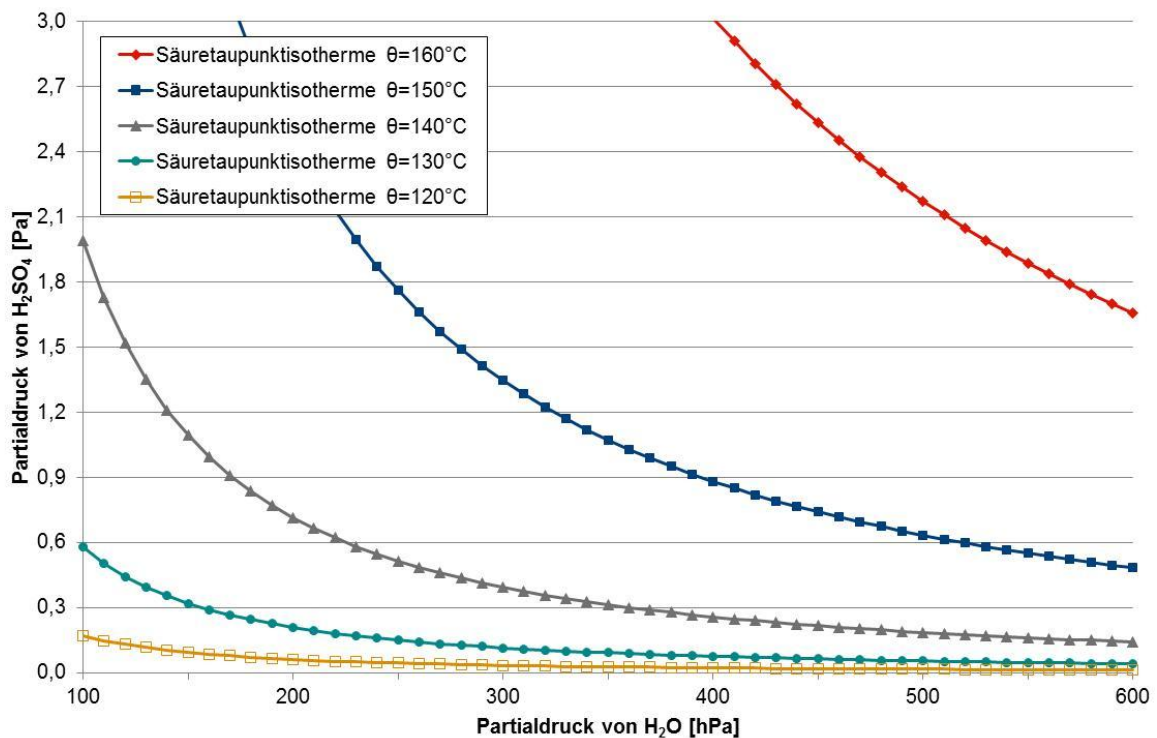
$\vartheta$ : Schwefelsäuretaupunkt [°C]

$p_{H_2O}$ : Partialdruck von Wasser [mmHg]

$p_{H_2SO_4}$ : Partialdruck von Schwefelsäure [mmHg]

Die Gleichung gilt für den Bereich  $50 < p_{H_2O} < 700$  Torr und  $5 \cdot 10^{-4} < p_{H_2SO_4} < 10^{-1}$  Torr.

Die grafische Darstellung der Gleichung 2-11 für unterschiedliche Temperaturisothermen ist in **Bild 2-7** illustriert. Dabei wurde nur der Bereich dargestellt, der die im Abgas von Drehofenanlagen vorherrschenden Bedingungen widerspiegelt.



**Bild 2-7** Schwefelsäuretaupunktisotherme in Abhängigkeit des Wasser- und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Partialdruckes in für Zementwerke relevanten Konzentrationsbereichen; nach [HAA 62]

## 2.4 Korrosion

„Korrosion beschreibt die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese ein Teil bilden, führen kann. Diese Wechselwirkung ist oft elektrochemischer Natur“ [DIN 99]. In Abhängigkeit vom Korrosionsmedium bzw. von der Korrosionserscheinung wird die entsprechende Korrosionsart definiert. Übergreifend wurden zwei Arten von Korrosion unterschieden. Im Fall der Niedertemperaturkorrosion steht das Metall in Wechselwirkung mit einem wässrigen Elektrolyten. Bei der Hochtemperaturkorrosion hingegen erfolgen die Umsetzungsreaktionen mit Verbindungen aus der Gasphase bzw. mit schmelzflüssigen oder festen Elektrolyten. Der Vorgang der Korrosion lässt sich als elektrochemischer Phasengrenzprozess darstellen, bei dem gleichzeitig eine anodische und kathodische Reaktion abläuft. Bei dem anodischen Reaktionsweg gehen die Kationen des Metalls in den jeweiligen Elektrolyten über und lassen Elektronen im Metall zurück. Beim kathodischen Teilprozess werden Elektronen aus der Metalloberfläche herausgezogen [WAL 07]. Dieser Prozess lässt sich beispielhaft an der Reaktion von Eisen mit Schwefelsäure darstellen:

Anodische Teilreaktion:  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

Kathodische Teilreaktion:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

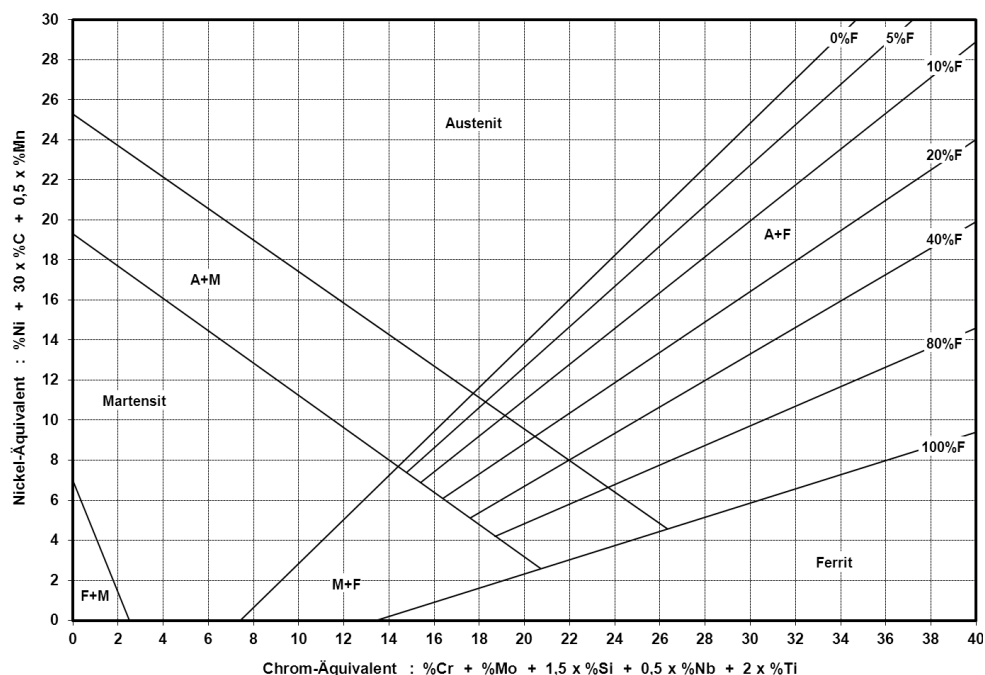
Gesamtreaktion:  $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$

Das Erscheinungsbild von Korrosionsschäden stellt sich je nach Korrosionsmedium und ausgehender Legierung sehr verschieden dar. Teilweise ist die Zuordnung eines Korrosionsschadens zu einer einzigen Korrosionsart nur schwer möglich, da sich während der Lebenszeit ei-

nes Bauteils mehrere Korrosionsmechanismen überlagern können und ein kombiniertes Schadensbild verursachen. Für weitere Einzelheiten der verschiedenen Korrosionsmechanismen sei hier auf einschlägige Lehrbücher der Korrosion [KAE 79, RAH 77, HAM 81, SCH 00, TOS 01] verwiesen.

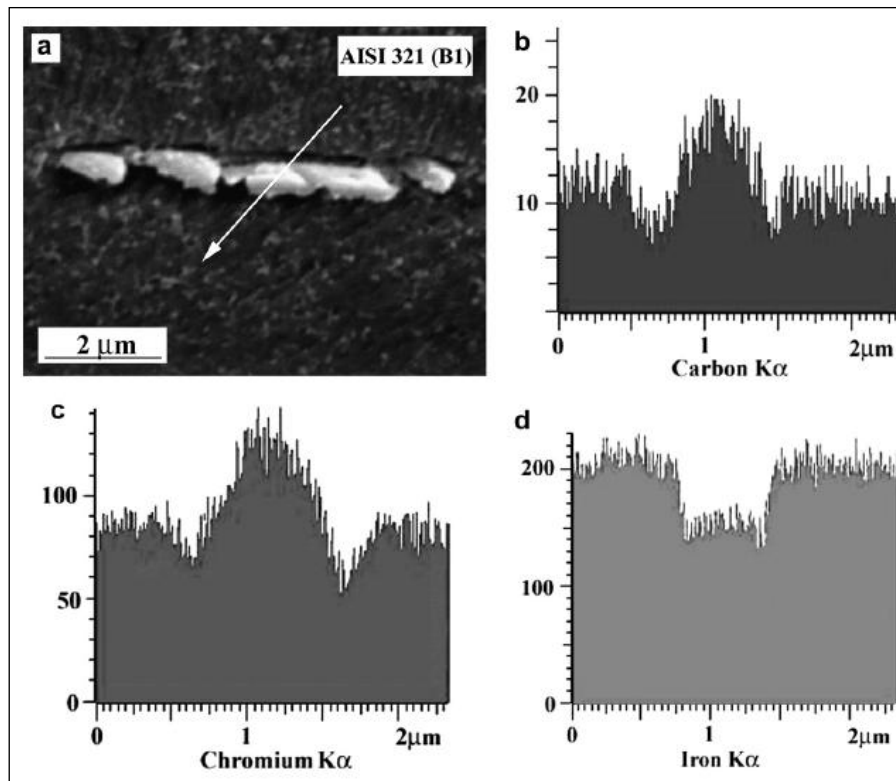
#### 2.4.1 Korrosion von metallischen Komponenten im Abgasweg von Zementwerken

Im Abgasweg von Drehofenanlagen der Zementindustrie treten gasförmige und feste schwefel- sowie chlorhaltige Verbindungen auf, die Korrosion verursachen. Durch den Gehalt an Wasser und Sauerstoff in der Rohgasatmosphäre herrschen oxidierende Bedingungen. Des Weiteren befinden sich durch die Entsäuerungsreaktion von Kalkstein hohe Mengen an Kohlenstoffdioxid im Abgas, das ebenfalls oxidierend und aufkohlend wirken kann. Sobald Wasser bzw. Säuren aus der Gasatmosphäre kondensieren, werden die metallischen Elemente ebenfalls angegriffen. Eine Schwachstelle von niedriglegierten Baustählen ist die fehlende Möglichkeit, sich durch Passivierung gegenüber chemischem Angriff zu schützen, wie dies bei rostfreien Stählen der Fall ist. „Unlegierte und niedriglegierte Stähle mit Gehalten von weniger als etwa 13 % Cr rosten in neutralen Wässern und an feuchter Atmosphäre. Sie erleiden im Gegensatz zu den in diesen Medien passiven hochlegierten nichtrostenden Stählen und Legierungen aktive Korrosion“ [RAH 77]. Die Folge ist die stetige Auflösung der Konstruktionselemente, bis die statische Integrität von einzelnen Anlagekomponenten nicht mehr gesichert werden kann. Durch das Auftreten von wässrigen Medien laufen die Korrosionsreaktionen schneller ab und ein stärkerer Schutz der Metallteile sollte gewährleistet werden. Dies kann z.B. durch die Hinzulegierung von verschiedenen Elementen erfolgen. Die Zusammensetzung der rostfreien Werkstoffe bestimmt die Art des Werkstoffgefüges. Bei hohen Gehalten an ferritstabilisierenden Elementen (Chrom, Molybdän, Silizium etc.) wird ein kubisch-raumzentriertes Gitter erzeugt, bei hohen austenit-stabilisierenden Elementgehalten (Nickel, Kohlenstoff, Mangan, Stickstoff etc.) ein kubisch-flächenzentriertes Gitter [SCH 49]. Obwohl das Schaeffler-Diagramm lediglich einen Überblick über die Gefügeeigenschaften im geschweißten Zustand gibt, kann dieses dennoch für die Praxis im Anlagenbau zur Orientierung angewendet werden (vgl. Bild 2–8).



**Bild 2–8** Schaeffler-Diagramm [SCH 49]

Zur Ausprägung von schützenden Passivschichten wird häufig das Ferrit bildende Element Chrom verwendet, weil dieses auf der Bauteiloberfläche eine schützende, chemisch sehr stabile Oxidhaut formt. Allerdings neigt Chrom sehr leicht zur Ausscheidungsbildung mit Kohlenstoff und Stickstoff, weshalb während der Herstellung und der Verarbeitung besonders auf die Wärmebehandlung der Stähle geachtet werden muss. Die Chromkarbide und auch -nitride können zu einer lokalen Verarmung führen, wodurch ein lokaler Angriff der schädigenden Medien ermöglicht würde. Dies wird in **Bild 2-9** verdeutlicht [PAR 07].



**Bild 2-9** Chromverarmung in der unmittelbaren Umgebung eines Karbides [PAR07]

Bei der Mulden- sowie insbesondere bei der Lochkorrosion kommt es zu einer Auflösung des Grundwerkstoffes durch die lokale Zerstörung der schützenden Passivschicht. Der darunterliegende Werkstoff kann im Folgenden durch das jeweilige aggressive Medium bzw. den Elektrolyten aufgelöst werden. Sobald Halogenionen zugegen sind, wird ein erneutes Zuwachsen der Passivschicht verhindert und dadurch die Schädigung verstärkt. Eine kritische Situation ist erreicht, wenn der Gehalt an schützenden Elementen einen Grenzwert unterschreitet. Bei Chrom liegt dieser empirisch ermittelte Wert zwischen 11 und 13 M.-%. Durch Ausscheidungen kann dieser Wert leicht unterschritten werden. Ein Zulegieren der Elemente Titan (Ti), Niob (Nb) oder Molybdän (Mo) verhindert das Ausbilden einer übersättigten festen Lösung von Kohlenstoff oder Stickstoff im Stahl, da diese Elemente eine höhere Affinität zueinander besitzen, also eine Bildung von Ti-, Nb- und Mo-Karbiden und -Nitriden verursachen. So wird Chrom nicht in der Ausscheidung gebunden und eine lokale Konzentrationsverringerung verhindert [PAR 07]. Chrom kann dann weiterhin über den gesamten Werkstoff hinweg eine stabile Passivschicht ausbilden.

Im Fall von Flächenkorrosion wird die gesamte Oberfläche nahezu gleichmäßig geschädigt. Der Flächenabtrag kann gleichmäßig bis zum Durchbruch oder bis zum mechanischen Versagen des Restquerschnitts erfolgen. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist abhängig vom Korrosi-

onsmechanismus, der Belüftung ( $O_2$ -Gehalt am Korrosionselement), dem Werkstoff und dessen Zusammensetzung, der Strömungsgeschwindigkeit, der Temperatur des korrosiven Mediums, der auftretenden Stromdichte am Korrosionselement sowie dem Vorhandensein und Zustand einer Passivschicht.

Zur Bewältigung der hohen Material- und Gasströme sind alle Aggregate einer Drehofenanlage im Allgemeinen groß dimensioniert. Dementsprechend werden hohe Mengen an Konstruktionsmaterial benötigt. Um die Errichtungskosten auf ein vertretbares Niveau zu begrenzen, besteht üblicherweise der vollständige Abgasweg aus unlegiertem Baustahl. Dementsprechend sind keine schützenden Elemente in der eingesetzten Stahllegierung vorhanden, die eine Passivierung der Oberfläche gewährleisten könnten. Dadurch wird die Oberfläche aktiv durch alle korrosiven Komponenten des Abgases angegriffen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an mehreren Drehofenanlagen durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, die in jeder Anlage vorhandenen gleichwertigen Korrosionsschäden zu identifizieren. Während der Anlagenbegehungen wurden im Wesentlichen zwei typische Korrosionsschäden beobachtet. Diese sind in **Bild 2–10** und **Bild 2–11** exemplarisch dargestellt. Die korrodierten Bereiche aus den Aggregaten des Abgasweges zeigen charakteristische Erscheinungsbilder von stark ausgeprägter Flächenkorrosion und in manchen Bereichen Muldenkorrosion auf. Weitere Korrosionsschäden, wie z.B. interkristalline Korrosion oder Spannungsrisskorrosion, die von den Autoren in [LAN 80] diskutiert wurde, wurden bei den visuellen Inspektionen nicht beobachtet.



**Bild 2–10** Flächenkorrosion mit an der Oberfläche anhaftenden Korrosionsprodukten



**Bild 2–11** Muldenkorrosion

## 2.4.2 Korrosionsrelevante Säuren im Abgasweg von Zementwerken

In der Vergangenheit wurden vereinzelte Korrosionsschäden und Maßnahmen zur Vermeidung dieser von diversen Autoren im Rahmen von Fallstudien diskutiert [BEN 00, BIE 01, JAN 88, LAN 80, JAN 01, MAZ 03, MAZ 04, MAZ 07, MAZ 08, MAZ 09, XIA 13, WIR 97]. Systematische Untersuchungen an mehreren Drehofenanlagen bzw. reproduzierbare Messungen wurden von den Autoren nicht durchgeführt. Wie in Kapitel 2.4.1 dargestellt, sind zumeist Flächen- bzw. Muldenkorrosion im Abgasweg von Zementdrehöfen beobachtet worden. Es können mehrere unterschiedliche Ursachen und entsprechend Mechanismen für die Schäden verantwortlich sein. Um den Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zu sprengen, wird nur der Einfluss von während des laufenden Produktionsprozesses kondensierbaren Säuren im Detail diskutiert.

In modernen Zementdrehofenanlagen herrschen eng definierte Prozessbedingungen vor. Dennoch können die Prozessparameter Abgastemperatur und -feuchte je nach Standort in einem gewissen Rahmen variieren. In Anbetracht der potentiellen Säuren im Abgas gilt es zu überprüfen, welche der in Kapitel 2.3.2 - 2.3.4 genannten Verbindungen bei den üblichen Bedingungen im Abgasweg Korrosion verursachen können.

Die Verwertung der nutzbaren Abgaswärme wird in Zementwerken stets so ausgereizt, dass das Abgas am Ende der Verfahrenskette während des laufenden Prozesses (unabhängig vom Verbund- bzw. Direktbetrieb) stets ein Temperaturniveau oberhalb des jeweiligen Wassertaupunktes aufweist. Messungen an unterschiedlichen Drehofenanlagen an verschiedenen Punkten im Abgasweg haben dies durchgehend bestätigt (vgl. **Tabelle 2-2**).

**Tabelle 2-2** Im Rohgas gemessene Prozessgastemperaturen mit korrespondierenden Wassertaupunkttemperaturen unterschiedlicher Drehofenanlagen

Ofenanlage	Prozessgastemperatur [°C]	Wassertaupunkttemperatur [°C]
Ofen A	169	59
Ofen B	140	73
Ofen C	136	71
Ofen D	130	64
Ofen E	245	77
Ofen F	105	60
Ofen G	380	72

Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass während der beobachteten Prozessbedingungen Wasser im Abgas nicht kondensiert und schwefelige, salpetrige und Salpetersäure gebildet werden. Des Weiteren sind die Abgastemperaturen stets ausreichend hoch, dass bei potentiell vorhandenem HCl der Salzsäuretaupunkt nicht unterschritten wird (vgl. **Bild 2-3**). Lediglich Schwefelsäure könnte bei den beschriebenen Bedingungen als Kondensat auftreten. Damit wird die Kenntnis des Schwefelsäuregehaltes und des korrespondierenden Schwefelsäuretaupunktes unabdingbar, um das jeweilige Korrosionspotential und mögliche Maßnahmen gegen die Korrosion definieren zu können. Die Bestimmung von Säuren im Abgas von Drehofenanlagen gehört nicht zu den regulären Messaufgaben und wurde bisher nicht genormt. Daher gilt, im Voraus die aktuell genutzte Messtechnik auf deren Tauglichkeit bezüglich der korrekten Erfassung von Säuren zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen.



## 3 SO<sub>3</sub>-Messung in Zementwerken

### 3.1 Messverfahren zur SO<sub>3</sub>-Bestimmung

Die Bestimmung von SO<sub>3</sub> bzw. Schwefelsäure in Rauchgasen wird in der Kraftwerksindustrie bereits seit mehreren Jahrzehnten intensiv diskutiert [COR 53, HAA 62, SCH 84]. Die Konzentrationsbestimmung kann indirekt über elektrische Säuretaupunktmessungen [WAL 07] oder direkt mit Hilfe von nasschemischen Messverfahren realisiert werden. Die in der Literatur dargestellten Messverfahren werden fast ausschließlich in Rauchgasströmen von Anlagen zur Energieerzeugung aus unterschiedlichen Energieträgern eingesetzt. Beispielhaft sind die Arbeiten von [ROL 73], [STR 86] und [WAL 07] zu nennen. Die Abgasströme von Zementdrehofenanlagen unterscheiden sich von diesen jedoch wesentlich in der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften (insbesondere hinsichtlich der Staubbeladung). Daher ist von dem Einsatz indirekter Messverfahren in Zementwerken abzusehen und eine direkte Bestimmungsmethode vorzuziehen.

Die Messaufgabe der SO<sub>3</sub>-Bestimmung kann in drei Verfahrensabschnitte gegliedert werden:

- Die Entnahme einer repräsentativen Probe aus dem Abgasstrom.
- Die Überführung der Schwefelsäure in die flüssige Phase.
- Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäurekonzentration.

Die Entnahme einer repräsentativen Gasmenge aus dem Abgasstrom von Zementdrehofenanlagen stellt im Bereich des Rohgases auf Grund der hohen Staubbeladung eine besondere Herausforderung dar. Die einzusetzende Probenahmetechnik ist nicht trivial und sollte gewährleisten, dass die zu messende Spezies repräsentativ bestimmt werden kann und möglichst keine Verluste, z.B. durch Kondensation, Absorption oder ungewollte chemische Umwandlung, während der Probenahme auftreten.

Bezüglich des zweiten und dritten Punktes wurden in der Vergangenheit mehrere Verfahren entwickelt bzw. eingesetzt, um Schwefelsäure selektiv aus dem Messgas abzutrennen und anschließend quantitativ zu bestimmen. Die Abtrennung wird durch die selektive Absorption oder Kondensation erreicht. Die wichtigsten zu nennenden Verfahren sind folgende:

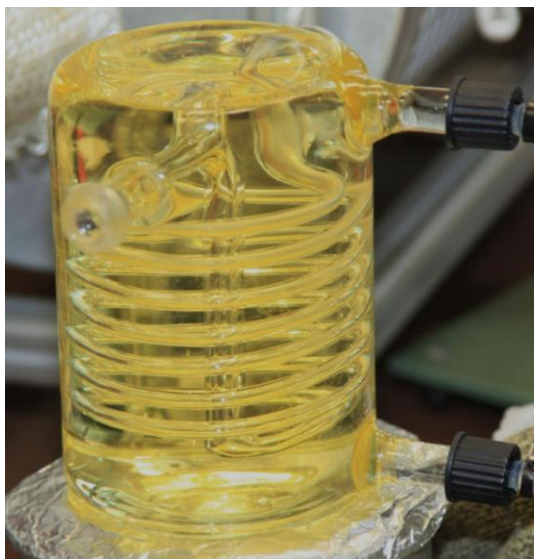
- IPA-Verfahren
- Sulfotherm-Verfahren
- Shell-Verfahren

Das IPA-Verfahren basiert auf der selektiven Absorption von SO<sub>3</sub>. Das zu messende Gas wird durch eine Lösung, bestehend aus 80 Vol.-% 2-Propanol und Wasser, geleitet. Dabei wird das SO<sub>3</sub> vollständig absorbiert. SO<sub>2</sub> kann in geringen Mengen in der Absorptionslösung physikalisch gelöst werden und sollte nach Beendigung der Messung z.B. mit Hilfe einer Stickstoffspülung ausgetrieben werden. Es existieren verschiedene Ausführungen von Messapparaturen, die sich insbesondere in Gestaltung und Aufbau des Absorptionsgefäßes unterscheiden. Ein exemplarischer Messaufbau des IPA-Verfahrens, wie in der zwischenzeitlich zurückgezogenen VDI-Richtlinie 2462 Blatt 7:1985 [VDI 85] beschrieben, ist in **Bild 3-1** dargestellt [COR 51, RAD 58, FIE 60, JAC 70].





Das Shell-Verfahren beruht auf dem Prinzip der selektiven Kondensation von Schwefelsäure an einer temperierten Glaswendel. Die Temperierflüssigkeit wird auf ein Temperaturniveau zwischen 80 - 95 °C eingestellt. Bei Anwesenheit von Ammoniak im Abgas sollte die Temperatur von 90 °C nicht unterschritten werden, um den Niederschlag von Ammoniumsulfid zu verhindern. Beim Durchströmen des Messgases durch die Wendel wird die Schwefelsäure an den Wandungen des Schlangenkühlers als Kondensat abgeschieden. Dabei ist darauf zu achten, dass es nicht zu Tröpfchenbildung kommt. Dadurch soll verhindert werden, dass SO<sub>2</sub> physikalisch in den Flüssigkeitstropfen gelöst wird. Nach Beendigung der Messung wird die Wendel mit vollentsalztem Wasser ausgespült und die Lösung für die weitere chemische Analyse aufgefangen. Das in der VDI-Richtlinie 2462 Blatt 2 beschriebene Messverfahren basiert auf dem Shell-Verfahren und wurde für SO<sub>3</sub>-Konzentrationen von bis zu 50 mg/Nm<sup>3</sup> validiert. Die angegebene Standardunsicherheit des Messverfahrens beträgt 4,7 mg/Nm<sup>3</sup> und die erweiterte Messunsicherheit 10,7 mg/Nm<sup>3</sup> [GOK 62, CHO 62, VDI 10].



**Bild 3–3** SO<sub>3</sub>-Sammler des angepassten Shell-Verfahrens nach [VDI 10]

Im Gegensatz zu dem IPA- und Sulfotherm-Verfahren benötigt dieses Verfahren zur Durchführung der SO<sub>3</sub>-Messung einen wesentlich kleineren apparativen Aufwand. Auch ist der SO<sub>3</sub>-Sammler von relativ hoher Robustheit und einfacher Handhabung, sodass dieses Verfahren sich sehr gut für Einsätze unter den rauen Messbedingungen von Zementwerken eignet. Aus diesen Gründen wurden alle SO<sub>3</sub>-Messungen in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe dieses Verfahrens durchgeführt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure kann mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren erfolgen. Klassisch werden die Eigenschaften der Säure ausgenutzt und mit Titration entweder sulfatspezifische Fällungsreaktionen oder Neutralisationsreaktionen für die Bestimmung genutzt. Weiterhin kann die absolute Sulfatmenge mit elektrochemischen Verfahren bestimmt werden. Eine ausführliche Literaturübersicht haben die Autoren [HOC 89] und [STR 86] in ihren Arbeiten zusammengestellt. Alle nasschemischen Analysemethoden haben jedoch den Nachteil, dass Einflussfaktoren wie Temperatur, pH-Wert, Lösungsmittelzusammensetzung und Fremdionen das Messergebnis beeinflussen können. Im Zuge der technischen Weiterentwicklung im Bereich der analytischen Chemie werden heutzutage Ionenkonzentrationen in wässriger Lösung häufig mit einem Ionenchromatographen bestimmt. Diese

Analysemethode weist eine sehr hohe Genauigkeit auf und die genannten Faktoren haben auf die Analyse keinen signifikanten Einfluss. Daher wurden alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen mit dieser Methode durchgeführt.

### **3.2 Probenahmetechnik zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in Zementwerken**

#### **3.2.1 Verfahren zur Probenahme von Gaskomponenten im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen**

Für eine verwertbare Gasmessung muss das zu untersuchende Prozessgas staubfrei sein. Eine Vielzahl gerätetechnischer Lösungen wurde entwickelt, um die Bestimmung verschiedenster Gaskomponenten in Abgasen zu realisieren und diese werden von verschiedenen Herstellern für den käuflichen Erwerb angeboten. Trotz des stetigen technischen Fortschritts stellt die korrekte Messung von reaktiven Gasspezies im Rohgas von Zementwerken heutzutage immer noch eine nicht zu unterschätzende Herausforderung dar. Die erfolgreiche Abscheidung der großen Staubmengen und die gleichzeitige Unterbindung von jeglichen chemischen Interaktionen zwischen dem zu messenden Gas und dem abgeschiedenen Staub sind bis heute nicht vollständig zu erreichen.

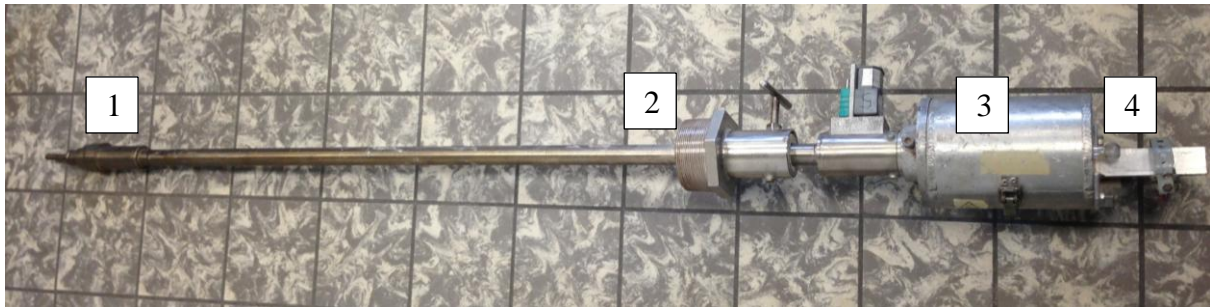
Mit der Umsetzung der Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen in deutsches nationales Recht darf das emittierte Abgas am Kamin (Reingas) von Zementdrehofenanlagen eine maximale Staubkonzentration von 10 mg/Nm<sup>3</sup> aufweisen [BUN 13]. Alle Anlagen müssen den rechtlich geltenden Bestimmungen nachkommen. Somit sind bei Messungen auf der Reingasseite lediglich sehr niedrige Staubgehalte zu erwarten.

Die Einsatzbedingungen im Rohgas sind dagegen um vieles harscher und stellen grundlegend andere Anforderungen an Probenahme- und Messsysteme. Die oberste Zyklonstufe des Wärmetauscharturns ist für eine möglichst hohe Staubabscheidung unter Berücksichtigung des dadurch entstehenden Druckverlustes ausgelegt. Dennoch verlässt mit dem Rohgas auch Material den Zyklon. Der sog. Rohgasstaub (direkt nach dem Wärmetauscharturm) besteht überwiegend aus Rohmehl und zu einem kleinen Teil aus Salzen aus dem inneren Kreislauf sowie Klinkerphasen, die bis zu einer Konzentration von 0,1 - 1,8 % auftreten können [SPR 66]. Der Staubgehalt ist von der jeweiligen Anlagenkonfiguration, Betriebsweise und der Messstelle in der Prozesskette abhängig. Die Staubkonzentrationen im Rohgasweg können in einem Bereich von 30 - 300 g/Nm<sup>3</sup> variieren. Die hohen Staubmengen und Temperaturen bis 400 °C erfordern eine entsprechend angepasste Probenahmetechnik. Diese unterscheidet sich wesentlich von der im Reingas eingesetzten.

Mit der konventionell eingesetzten Probenahmetechnik wurden bisher - bezogen auf die jeweilige Aufgabenstellung - sehr positive Erfahrungen in Zementwerken gesammelt. Die Anforderungen an die Probenahme im Reingas sind in entsprechenden Vorschriften festgelegt und die eingesetzten Gerätschaften haben sich bewährt. Im Rohgas müssen zur Vermeidung signifikanter Verluste der zu messenden Spezies in manchen Fällen definierte Absaugzeiten eingehalten werden, um Minderbestimmungen (z.B. bei SO<sub>2</sub>-Messungen) zu vermeiden. Dennoch können mit den verwendeten Gerätschaften zufriedenstellende Messergebnisse von nicht hochreaktiven Gasen realisiert werden [KIR 94, SEI 05].

### 3.2.1.1 Probenahmetechnik für den Einsatz im Reingas von Zementwerken

Die eingesetzte Messtechnik im Reingas von Zementwerken muss den Anforderungen der Normen zur Messung von Emissionen aus stationären Quellen genügen [DIN 06, DIN 10]. In **Bild 3–4** ist beispielhaft eine Reingassonde, wie in den relevanten Normen beschrieben, dargestellt. Die Sondenspitze ist mit einer Quarzhülse, die als Staubfilter dient, bestückt. Um Kondensation zu vermeiden, ist die ganze gasführende Strecke bis auf die Spitze regelbar auf bis zu 200 °C beheizt. Um Verfälschungen der Messergebnisse ausschließen zu können, bestehen alle Komponenten, die mit dem zu messenden Prozessgas in Kontakt kommen, aus Titan bzw. Quarzglas. Diese Materialien verhalten sich während der Messzeit weitestgehend inert gegenüber den Gaskomponenten des Messgases.



**Bild 3–4** Beispielhafte Darstellung einer Reingassonde; 1: Sondenspitze (Gaseintritt), 2: Befestigungselement zur Fixierung der Sonde an den Messstutzen, 3: beheizter Sondenkopf, 4: Gasausgang (Quarzinlay)

Die Sonde wird in den Abgaskamin eingeführt und an vorhandenen Messstutzen befestigt. Messungen können begonnen werden, sobald die Sonde die eingestellte Temperatur erreicht hat und auf Dichtigkeit überprüft worden ist. Mit Hilfe dieser Sonde werden alle nötigen kontinuierlichen und nasschemischen Gaskonzentrationsmessungen durchgeführt.

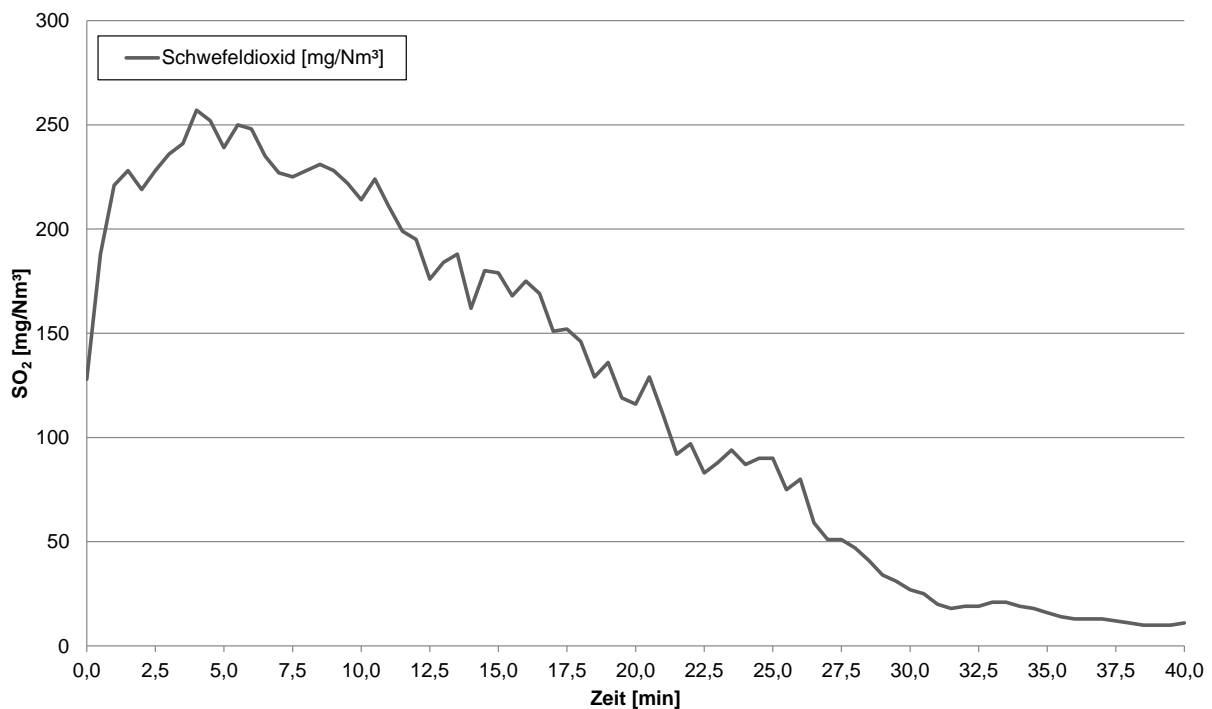
### 3.2.1.2 Probenahmetechnik für den Einsatz im Rohgas von Zementwerken

Die eingesetzte Messtechnik für Untersuchungen im Rohgas unterliegt keiner Norm, sollte jedoch auch soweit wie möglich den gleichen Anforderungen wie an Reingassonden entsprechen. In **Bild 3–5** ist beispielhaft eine Sonde für den Einsatz im Rohgas von Zementwerken für Temperaturen < 400 °C dargestellt. Die Sonde besteht aus hochlegiertem Edelstahl, um den hohen thermischen und mechanischen Belastungen im Rohgas standhalten zu können. Der Sondenkopf wird mit Hilfe einer separaten „Heizbacke“ beheizt. Dadurch soll Kondensation im Sondenkopf und Messverfälschungen vermieden werden. Der übrige Teil der Sonde besitzt keine weitere Heizung, da sie in den heißen Gasschacht eingeführt wird. Zur Abscheidung des Prozessstaubes ist jeweils in der Sondenspitze und im Sondenkopf ein Filterelement aus Siliziumcarbid oder Sintermetall eingebaut. Gase, die nicht mit den Filterelementen und dem darauf abgeschiedenen Staub und den restlichen Komponenten der Sonde chemisch reagieren, können ohne Verluste mit Hilfe dieser Sonde gemessen werden.



**Bild 3-5** Beispielhafte Darstellung einer Rohgassonde; 1: Sondenspitze mit eingesetztem Filterelement (Gaseintritt), 2: Gewinde zur Fixierung der Sonde an den Messstutzen, 3: Sondenkopf mit integriertem Filterelement, 4: Gasausgang, 5: „Heizbacke“

Hochreaktive Gasspezies können jedoch beim Durchströmen des Filters und der Sonde, mit der abgeschiedenen Staubschicht bzw. der oxidierten Metalloberfläche der Sonde chemisch interagieren. Dies kann zu unerwünschten Fehlbestimmungen führen [FEN 72c]. Am Beispiel einer kontinuierlich durchgeführten  $\text{SO}_2$ -Messung kann die beschriebene Problematik sehr gut demonstriert werden (vgl. **Bild 3-6**). Entsprechend ist zu erwarten, dass dieser Effekt auch bzw. unter Umständen stärker ausgeprägt bei Messungen von hochreaktiven Gaskomponenten (z.B.  $\text{SO}_3$ ) auftritt. Insbesondere die Bedeutung und der Einfluss des abgeschiedenen Staubes auf den eingesetzten Filterelementen während einer Messung bedürfen einer näheren Betrachtung.



**Bild 3-6** Kontinuierlich gemessener Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Konzentration bei Probennahme mittels konventioneller Rohgassonde im staubbeladenen Rohgas

### **3.3 Entwicklung und Konstruktion eines Probenahmesystems für hochreaktive Gaskomponenten im hochbeladenen Rohgas von Zementwerken**

#### **3.3.1 Anforderungen an ein Probenahmesystem**

Die Messung von hochreaktiven Gaskomponenten im Abgas von Zementwerken stellt eine anspruchsvolle Messaufgabe dar. Insbesondere gilt dies in Fällen, bei denen Gasspezies bestimmt werden sollen, die mit den auf den Filtern abgeschiedenen Staubmengen reagieren (vgl. Kapitel 3.2.1.2). Bei Verwendung von Sondentypen, die mit Filterelementen arbeiten, auf denen sich ein Filterkuchen des abgeschiedenen Staubes bildet, der vom Messgasstrom durchströmt wird, muss dieser Effekt berücksichtigt werden. Für solche Messaufgaben bietet sich die elektrostatische Staubabscheidung bei den Probenahmen an. In der Hüttenindustrie hat Krannich [KRA 85] einen Probenahmeelektrofilter entwickelt und erfolgreich in Gasatmosphären mit Staubbeladungen von bis zu  $5 \text{ g/Nm}^3$  eingesetzt. Eine Adaption des Messprinzips wurde am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf von den Autoren [BÜH 92, BAU 92, KIR 94] in Form eines Röhrenelektrofilters für Schwermetall- bzw. Staubbmessungen im Reingas am Kamin eingesetzt. Aufgrund konstruktiver und technischer Restriktionen konnte die Anwendung im Rohgas nie realisiert werden [HEY 13, KIR 13]. Die Auslegung und Betriebsweise des Filters war nicht für die auftretenden Staubgehalte von  $30 - 300 \text{ g/Nm}^3$  geeignet. Für die Bestimmungen von reaktiven Gasen (insbesondere  $\text{SO}_3$ ) im Rohgas bestand deshalb der Bedarf für ein adäquates Probenahmesystem. Es sollten zweckmäßig folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die zuverlässige Abscheidung des Prozessstaubes während der gesamten Probenahme muss gewährleistet sein.
- Das Durchströmen des zu analysierenden Gases durch den abgeschiedenen Staub muss ausgeschlossen bzw. minimiert werden.
- Alle mit dem zu messenden Gas in Kontakt tretenden Komponenten der Sonde müssen chemisch inert sein.
- Die vollständige gasführende Strecke muss beheizt sein, um vorzeitige Kondensation zu vermeiden.
- Das ganze Messsystem muss kompakt und mobil realisiert werden, da die Messstellen teilweise schwer erreichbar sind und wenig Arbeitsraum zur Verfügung steht.

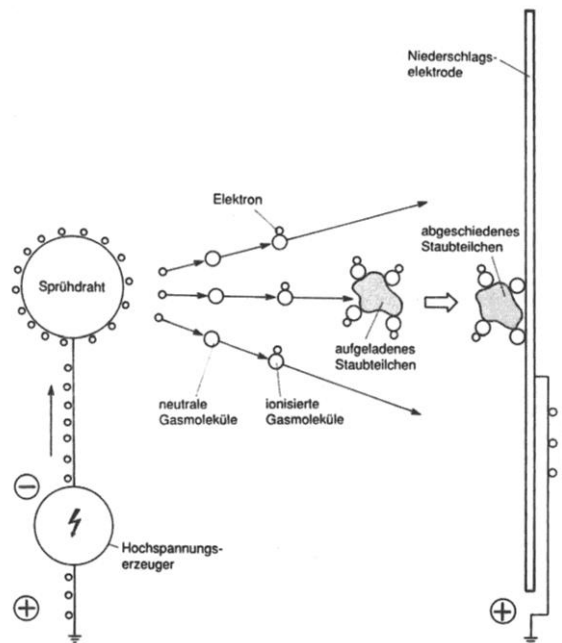
Das dargestellte Anforderungsprofil wird von dem neu entwickelten Probenahmesystem „High Dust Titanium Probe 300“ (HDTP300) erfüllt.

#### **3.3.2 Aufbau und Funktionsweise des HDTP300**

##### **3.3.2.1 Messsonde**

Die Messsonde (vgl. **Bild 3–8**) arbeitet nach dem Prinzip eines elektrischen Abscheiders, hier als Röhrenelektrofilter. Das Filter besteht aus einer Röhre und einer eingeführten metallischen Lanze. Die Lanze besteht aus Titan und nimmt die Funktion der Sprühelektrode ein. Mit dem Anschluss der Sprühelektrode an eine Hochspannungsquelle bildet sich um diese die sog. Korona aus. Bei der Koronaentladung werden in der aktiven Zone Elektronen in Richtung Niederschlagselektrode beschleunigt. Durch Stoßprozesse werden Gaspartikel ionisiert, die sich an die in der Gasphase suspendierten Staubpartikel anlegen (vgl. **Bild 3–7**). Dadurch werden die Staubpartikel makroskopisch betrachtet aufgeladen bzw. "ionisiert".





**Bild 3–7** Aufladevorgang bei negativer Corona [BAM 92]

Durch die Einwirkung des elektrischen Feldes wandern nun die aufgeladenen Partikel quer zur Strömungsrichtung des Gases zur Niederschlags-elektrode, in diesem Fall der Röhre, und werden an der Oberfläche abgeschieden [WHI 69].

Die Sonde des HDTP300 ist aus einem separaten Innenrohr, einem Schutzrohr, einer Sondenheizung und dem Sondenkopf aufgebaut. Alle gasführenden Teile sind aus Titan gefertigt. Zur Minimierung des Totvolumens der Sonde ist das Innenrohr vor der Abscheidestrecke verjüngt. Zur Vermeidung von Kondensation innerhalb der Sonde wurde die Sondenheizung auf der vollen Länge des Innenrohres installiert. Des Weiteren ist der Sondenkopf mit einer zusätzlichen Heizung ausgestattet, um zusätzliche Wärmeverluste auszuschließen. Das äußere Rohr dient zum Schutz der Heizung und der mechanischen Stabilität der Sonde. Das zu messende Prozessgas wird mit Hilfe einer Messgaspumpe abgesaugt und strömt in die Sonde ein. Der Staub wird an der Rohrwand abgeschieden und das staubfreie Messgas abgezogen. Die für nasschemische Untersuchungen eingesetzten Gerätschaften werden direkt an den dazu vorgesehenen Gasausgang A angeschlossen. Für weitere Gasmessungen steht der zweite Gasausgang B zu Verfügung.



**Bild 3–8** Messsonde der HDTP300; 1: Sondenspitze (Gaseintritt), 2: Gasausgang A (nasschemische Gasmessungen), 3: Gasausgang B (kontinuierliche Gasmessungen), 4: beheizter Sondenkopf, 5: Anschlüsse zum Schaltkasten

Abhängig von der Staubkonzentration des Abgasstromes und dem Messgasvolumenstrom muss das Filter in entsprechenden Zeitintervallen gesäubert werden. Im Fall des HDTP300 erfolgt die Reinigung je nach Staubmenge im Prozessgas nach einer bzw. mehreren Messungen mit trockener Druckluft. Die Staubabscheideeffizienz wird von mehreren Parametern beeinflusst. Beispielfhaft sei der spezifische Widerstand des Prozessgases in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und Temperatur zu nennen. Die HDTP300 wurde in Bezug auf die vorherrschenden Bedingungen im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen ausgelegt. Demgemäß wurden die Abscheidestrecke ausreichend lang dimensioniert und eine regulierbare Hochspannungsquelle eingesetzt. Dadurch kann jeweils flexibel mit Änderung der Hochspannung auf unterschiedliche Bedingungen im Abgas (z.B. Schwankungen in Temperatur, Abgasfeuchtigkeit und Staubkonzentration) optimal und kurzfristig reagiert werden. Zur Überprüfung der Abscheidewirkung werden jeweils vor den eigentlichen Messungen (vgl. Kapitel 5) Vorversuche durchgeführt, um die jeweilige Hochspannung auf die vorherrschenden Bedingungen anzupassen. Sobald die Staubmenge im Röhrenelektrofilter eine kritische Masse erreicht, können Übersprünge an der Hochspannungsanzeige (vgl. **Bild 3–9**) beobachtet werden und nachfolgend ein gewisser Staubaustritt am Gasausgang auftreten. Bereits sehr geringe Mengen Staub sind visuell sehr gut mit Hilfe einer angeschlossenen, mit Wasser gefüllten Absorptionsflasche nachzuweisen. In Abhängigkeit der Messposition und Betriebsweise der Anlage liegen die Reinigungsintervalle der Sonde zwischen einer und vier Messungen. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass die nasschemische Probenahme nicht durch Staubburchschlag verfälscht wird.

### 3.3.2.2 Schaltkasten

Der Schaltkasten beinhaltet die benötigten elektronischen Bauteile für den Betrieb der Messsonde. Als Kernkomponenten sind der Hochspannungsgenerator, die Temperaturregelungen der Sonde und des Sondenkopfes sowie diverse Temperatur- und Spannungsanzeigen zu nennen. Die Anordnung der Anzeigegeräte ist in **Bild 3–9** dargestellt.



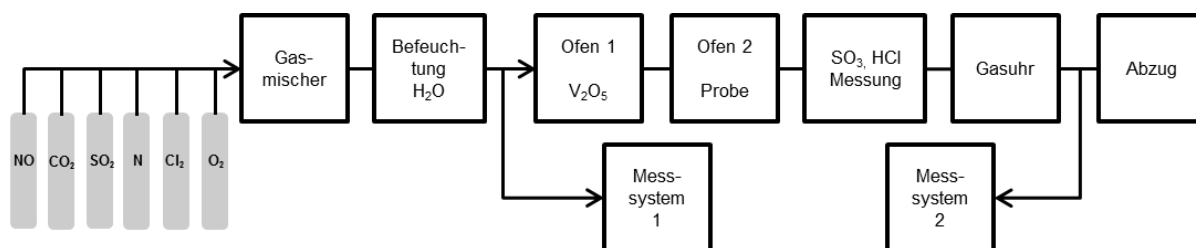
**Bild 3–9** Schaltkasten des Messsystems HDTP300; 1: Temperaturanzeige der Sondenkopfheizung, 2: Hochspannungsanzeige, 3: Temperaturanzeige und -regelung der Messsonde, 4: Stromversorgung und Anschluss zur Messsonde

### 3.4 Laborvorversuche

Mit Hilfe von Vorversuchen soll überprüft werden, ob der für die geplanten Laboruntersuchungen (vgl. Kapitel 4) eingesetzte apparative Aufbau geeignet ist, die entsprechende Zielsetzung zu erreichen. Neben der allgemeinen Eignung des Versuchsaufbaus wurden Messungen zur Überprüfung des Nullpunktes (Blindwert) sowie „Belastungsmessungen“ mit einer  $\text{SO}_3$ -Konzentration im oberen Messbereich des Shell-Verfahrens durchgeführt. Bei den letztgenannten Messungen wurden zwei verschiedene Ermittlungsmethoden für die  $\text{SO}_3$ -Konzentration verwendet (vgl. Kapitel 3.4.3). Zum Zeitpunkt der Erstellung der vorliegenden Arbeit wurde von keinem kommerziellen Händler ein Prüfgas mit einer definierten  $\text{SO}_3$ -Konzentration vertrieben. Daher musste die benötigte  $\text{SO}_3$ -Konzentration mit Hilfe eines Katalysators hergestellt werden. Deshalb galt es unter anderem zu verifizieren, ob mit dem vorgestellten Messaufbau eine definierte Menge  $\text{SO}_3$  generiert werden kann.

#### 3.4.1 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden am Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt. Der realisierte Versuchsaufbau ist in **Bild 3–10** schematisch dargestellt. Der unten dargestellte Aufbau wird analog für die Laborhauptversuche (vgl. Kapitel 4) eingesetzt.



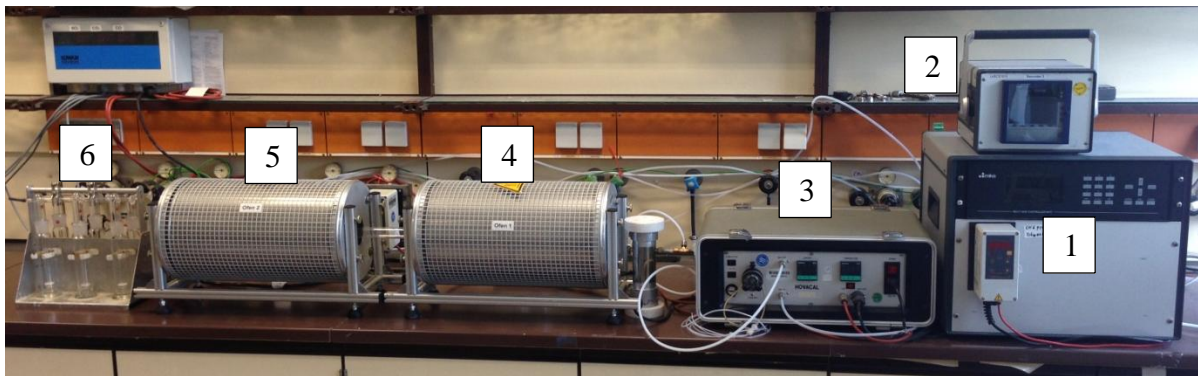
**Bild 3–10** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Vorversuche

In dem Gasmischer (MultiGasController 647C; MKS Instruments Deutschland GmbH) wird das Gas nach der Vorgabe aus **Tabelle 4–1** für die Versuche synthetisiert und anschließend mit Hilfe eines Kalibriergasgenerators (Hovacal Typ1; IAS GmbH) befeuchtet. Vor dem Eintritt in den Ofen 1 wird ein Teilgasstrom kontinuierlich von dem Messsystem 1 (Limas 11 UV, URAS 26, Magnos 206; ABB Automation GmbH, vgl. **Tabelle 3–1**) auf die Gaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_2$  analysiert. Der Hauptgasstrom wird in den temperierten Ofen 1 (Rohr-ofen, VQ 00076; Horst Laborgeräte GmbH) eingeleitet. Im Ofen befindet sich eine definierte Menge an  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Katalysator, um die benötigte Menge  $\text{SO}_3$  zu generieren (außer während des Vorversuches 1). Die  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konversionsrate wird über die Temperatur des Ofens geregelt. Während beider Vorversuche ist der Ofen 2 (baugleich mit Ofen 1) leer. Direkt am Ausgang von Ofen 2 wird die nasschemische Analyse angeschlossen. Anschließend an die nasschemische Probenahme erfolgt die Bestimmung des Volumenstroms mit Hilfe einer Gasuhr. Der Abgasstrom wird abschließend mit dem Messsystem 2 (baugleich mit Messsystem 1) kontinuierlich auf die Gaskomponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_2$  untersucht. Die Ofentemperaturen werden mit zwei Temperaturfühlern stetig kontrolliert. Dabei wird jeweils die Temperatur direkt am Katalysator bzw. an der Staubprobe (im Falle der Hauptversuche) abgegriffen. Die stetige Aufzeichnung der beiden Temperaturen erfolgt mit einem Digitalschreiber (Logoscreen 500 cf; Jumo GmbH&Co.KG). Der Aufbau der Versuchsanlage ist in **Bild 3–11** wiedergegeben.



**Tabelle 3–1** Spezifikationen der eingesetzten Messsysteme zur kontinuierlichen Gasanalyse während der Labor- und Betriebsversuche

Messgas	CO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Gasanalysator	Infrarot Analysator Uras26 Electronic (SSI)		Ultraviolett-Analysator Limas11 UV			Messkammer Magnos 206
Messprinzip	nichtdisp. Infrarot-(IR)-Absorption		Ultraviolett-(UV)-Absorption; Selektivierung durch Gasfilterkorrelation oder Interferenzkorrelation			paramagnetisches Verhalten des O <sub>2</sub>
Messbereich	Vol.-%	Vol.-%	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	Vol.-%
Messausgang	0 bis 6 0 bis 4	0 bis 100 0 bis 40	0 bis 4000 0 bis 600	0 bis 4000 0 bis 1500	0 bis 200	0-25 4 bis 20 mA
Zulässige Messgas-temperatur	4 bis 20 mA 0 bis 45 °C		4 bis 20 mA 0 bis 60 °C			5 bis 50°C
Messgasdurchfluss	1 bis 3 l/min		0,5 bis 2 l/min			0,5 bis 1,5 l/min



**Bild 3–11** Versuchsaufbau der durchgeführten Laborversuche; 1: Gasmischer, 2: Digitalschreiber, 3: Kalibriergasgenerator, 4: Ofen 1, 5: Ofen 2, 6: nasschemische Probenahme

### 3.4.2 Vorversuch 1: Bestimmung von systematischen Abweichungen des Laboraufbaus

Mit Vorversuch 1 sollte der Blindwert des Messaufbaus ermittelt werden, um eventuelle Korrekturfaktoren für die folgenden Laboruntersuchungen zu bestimmen. Die beiden Rohröfen wurden unbestückt (ohne Katalysator bzw. Probe) in Betrieb genommen und auf das Temperaturniveau von 430 °C (Ofen 1) und 180 °C (Ofen 2) aufgeheizt. Ein synthetisches Rohgas, wie in **Tabelle 4–1** (s .S. 30) definiert, wurde durch die Apparatur durchgeleitet. Diese Gasmischung wurde ebenfalls in allen nachfolgenden Versuchen eingesetzt. Der Gesamtvolumenstrom nach dem Kalibriergasgenerator wurde auf 5 l/min eingestellt. Für die SO<sub>3</sub>-Bestimmung wurden zwei Verfahren angewandt. Mit Hilfe des angepassten Shell-Verfahrens nach [VDI 10] wird nach Ofen 2 die SO<sub>3</sub>-Konzentration direkt nasschemisch bestimmt. Zusätzlich erfolgt eine indirekte Bestimmung von SO<sub>3</sub> mittels einer Differenzberechnung der gemessenen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen vor Ofen 1 und nach Ofen 2. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 3–1.

$$SO_{3\text{ ber}} = \left( \frac{80}{64} \cdot (SO_{2\text{ k1}} - SO_{2\text{ k2}}) \right) \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$SO_{3\text{ ber}}$ :  $SO_3$ -Konzentration berechnet aus  $\Delta$  der beiden  $SO_2$ -Messungen

$SO_{2\text{ k1}}$ :  $SO_2$ -Konzentration gemessen mit Messsystem 1

$SO_{2\text{ k2}}$ :  $SO_2$ -Konzentration gemessen mit Messsystem 2

Da kein Katalysator im Ofen 1 eingesetzt wurde, war zu erwarten, dass mit beiden Bestimmungsverfahren kein  $SO_3$  erfasst wird. Die Ergebnisse der durchgeführten Messreihe sind in der **Tabelle 3-2** dargestellt. Obwohl mit der oben beschriebenen Versuchsdurchführung kein  $SO_3$  gezielt generiert werden sollte, wurde mit dem nasschemischen Messverfahren eine mittlere  $SO_3$ -Konzentration von  $1,20 \pm 0,39 \text{ mg/Nm}^3$  gemessen. Es ist anzunehmen, dass diese gemessenen Konzentrationen auf katalytische Effekte der Apparatur zurückzuführen sind.

Die Ergebnisse der indirekten  $SO_3$ -Bestimmung zeigen auch von „0“ abweichende Werte auf. Nach Anwendung der Gleichung 3-1 ergibt sich im Mittel eine berechnete  $SO_3$ -Konzentration von  $-4,33 \pm 1,16 \text{ mg/Nm}^3$ . Der negative Wert stammt aus der Differenzberechnung der von den kontinuierlich arbeitenden Messsystemen aufgenommenen  $SO_2$ -Konzentrationen. Die beobachteten Abweichungen stellen systematische Messfehler dar.

Die für diesen Laboraufbau ermittelten Abweichungen hinsichtlich der beiden eingesetzten  $SO_3$ -Bestimmungsverfahren werden in allen weiteren Messergebnisauswertungen berücksichtigt. Im Falle der nasschemischen Bestimmung werden vom Messwert  $1,2 \text{ mg/Nm}^3$  subtrahiert und im Falle der indirekten Bestimmungsmethode  $4,33 \text{ mg/Nm}^3$  addiert.

**Tabelle 3-2** Ergebnisse des Vorversuchs 1

Messung	$SO_3$ -Konzentration nasschemisch bestimmt [ $\text{mg/Nm}^3$ ]	$SO_3$ -Konzentration berechnet [ $\text{mg/Nm}^3$ ]
1	0,89	-4,44
2	1,49	-3,55
3	1,31	-5,36
4	0,89	-6,45
5	1,88	-5,20
6	1,55	-3,55
7	0,91	-2,90
8	0,68	-3,27
Mittelwert	1,20	-4,33

### 3.4.3 Vorversuch 2: Vergleich der beiden eingesetzten $SO_3$ -Bestimmungsverfahren

Der zweite Vorversuch diente zur Überprüfung der Unsicherheit des verwendeten Aufbaus in Verbindung mit den eingesetzten Verfahren zur Bestimmung von  $SO_3$  (vgl. Kapitel 3.4.2). Der Ofen 1 wurde mit 15 g Katalysator ( $V_2O_5$ ) bestückt und auf eine Temperatur von  $430^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Der Ofen 2 wurde unbestückt auf eine Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  gebracht, um eventuelle Kondensation zu vermeiden. Die Zusammensetzung und der Volumenstrom des eingesetzten synthetischen Gases sind gleich wie im Vorversuch 1. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Tabelle 3-3** dargestellt.

**Tabelle 3–3** Ergebnisse des Vorversuchs 2

Messung	SO <sub>3</sub> -Konzentration nasschemisch bestimmt [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SO <sub>3</sub> -Konzentration berechnet [mg/Nm <sup>3</sup> ]
1	31,3	38,2
2	48,1	41,2
3	34,0	41,4
4	39,6	41,7
5	49,7	41,7
6	34,3	42,9
7	41,9	42,6
8	48,5	42,1
9	42,9	41,9
10	34,1	41,2
Mittelwert	40,4	41,5
Standardabweichung	6,5	1,2

Die Messergebnisse zeigen auf, dass die Messungen im Mittel gut übereinstimmen. Jedoch ist anzumerken, dass die Varianz der nasschemischen Messung wesentlich höher ist als die des berechneten Wertes. Eine ähnlich hohe Standardabweichung des Shell-Messverfahrens wird auch in der [VDI 10] angegeben. Somit können beide Messverfahren, unter Berücksichtigung der bestimmten Standardabweichung, miteinander verglichen und die angesetzten Laborversuche durchgeführt werden.

## 4 Laborversuche

### 4.1 Anlass und Ziel der Laborversuche

Ziel der Laborversuche war es, das Absorptionsverhalten von Prozessstäuben bezüglich der Verbindungen  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  zu untersuchen. Des Weiteren ist aus Erfahrungen von durchgeführten Betriebsmessungen (vgl. **Bild 3–6**) bekannt, dass der abgeschiedene Prozessstaub auf den Filterelementen der konventionellen Rohgassonde einen wesentlichen Einfluss auf die Messung reaktiver Gaskomponenten hat. Darum sollte mit den Laborversuchen weiterhin geklärt werden, welchen Einfluss der Staub auf die Ergebnisse betrieblicher Messungen mit herkömmlicher Probenahmetechnologie hat.

### 4.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist baugleich mit dem der Vorversuche (vgl. **Bild 3–10**). Um die Zielsetzung erfüllen zu können, wurde während der Laborversuche der Ofen 1 mit 15 g Katalysator für die  $\text{SO}_3$ -Generation und der Ofen 2 mit der entsprechenden Staubprobe bestückt. Des Weiteren wurde neben  $\text{SO}_3$  auch  $\text{HCl}$  nasschemisch gemessen.

### 4.3 Versuchsdurchführung

Das synthetische Rohgas wurde in Anlehnung an industrielle Abgase ausgelegt. Die Zusammensetzung ist in **Tabelle 4–1** dargestellt.

**Tabelle 4–1** Zusammensetzung des synthetischen Rohgases vor Ofen 1

$\text{O}_2$ [Vol.-%]	$\text{CO}_2$ [Vol.-%]	$\text{H}_2\text{O}$ [Vol.-%]	$\text{NO}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{SO}_2$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{N}_2$ [Vol.-%]
10	30	10	500	110	9	Rest

Mit der aufgegebenen Feuchte ergibt sich für diese Gasmischung ein Wassertaupunkt von  $\vartheta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 54^\circ\text{C}$ . Der Salzsäuretaupunkt errechnet sich nach Gleichung 2–3 zu  $\vartheta_{\text{HCl}} = 60^\circ\text{C}$ . Die  $\text{SO}_3$ -Konzentration wurde über die Temperatureinstellung des Ofens 1 gesteuert. Mit dem eingestellten  $\text{SO}_3$ -Konzentrationsniveau und der aufgegebenen Feuchte wurde eine Schwefelsäuretaupunkttemperatur von  $\vartheta_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 140^\circ\text{C}$  eingestellt. Versuchsreihen wurden mit drei variierenden Temperaturen des Ofens 2 und sechs unterschiedlichen Filterstäuben aus drei Ofenanlagen durchgeführt. Die Temperaturen der Ofens 2 wurden in Abhängigkeit des eingestellten Säuretaupunktes ausgewählt. Das erste Temperaturniveau soll deutlich unter, das zweite leicht unterhalb und das dritte deutlich oberhalb des eingestellten Säuretaupunktes liegen. Dadurch wird nahezu das ganze Spektrum an beobachteten Temperaturniveaus in industriellen Hauptabgasfiltern abgedeckt und eine Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse mit realen Beobachtungen erreicht. Die Versuchsmatrix kann der **Tabelle 4–2** entnommen werden.

Die untersuchten Stäube wurden aus industriellen Anlagen jeweils während Betriebsphasen Verbund- (VB) und Direktbetrieb (DB) entnommen. Die Entnahmestelle befand sich jeweils direkt an den Austrägen der Hauptabgasfiltertröge. Die Stäube haben den Abgasweg somit bereits einmal durchströmt.

**Tabelle 4-2** Versuchsmatrix der untersuchten Stäube bei verschiedenen Temperaturen

	Verbundbetrieb			Direktbetrieb		
	Filterstaub Ofen A	Filterstaub Ofen B	Filterstaub Ofen C	Filterstaub Ofen A	Filterstaub Ofen B	Filterstaub Ofen C
Temperatur Ofen 2 [°C]	80	80	80	80	80	80
	130	130	130	130	130	130
	180	180	180	180	180	180

Die jeweilige Staubprobe wurde in ein Trägerröhrchen aus Glas eingebracht und mit Quarzwolle fixiert. Mit einer Probenmenge von 3,5 g wurde auf dem Durchmesser des Trägerröhrchens eine Materialdicke aufgebaut, die der Staubschicht entspricht, die sich während einer Messung auf dem Filterelement einer konventionellen Rohgassonde bildet. Die chemischen, mineralogischen und physikalischen Materialeigenschaften der Stäube sind in der **Tabelle 4-3**, **Tabelle 4-4** und **Tabelle 4-5** zusammengefasst.

**Tabelle 4-3** Physikalische Materialeigenschaften der untersuchten Filterstäube (vgl. **Bild A-1** bis **Bild A-3**)

Ofenfilterstaub von Ofenanlage	Betriebsweise	Lageparameter [μm]	Steigungsmaß [ - ]	spezifische Oberfläche [cm²/cm³]
Ofen A	Verbundbetrieb	4,7	0,94	42272
Ofen A	Direktbetrieb	5,4	0,90	43532
Ofen B	Verbundbetrieb	15,9	0,69	24711
Ofen B	Direktbetrieb	4,8	0,90	44097
Ofen C	Verbundbetrieb	17,5	0,67	25663
Ofen C	Direktbetrieb	5,4	0,85	42742

**Tabelle 4-4** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Filterstäube; glühverlusthaltige Werte

Ofenanlage Betriebsweise	Werk A Verbund- betrieb	Werk A Direkt- betrieb	Werk B Verbund- betrieb	Werk B Direkt- betrieb	Werk C Verbund- betrieb	Werk C Direkt- betrieb
CO <sub>2</sub> [M.%]	30,41	29,09	32,77	30,71	32,62	33,57
H <sub>2</sub> O [M.%]	1,34	1,22	1,33	1,35	1,56	1,39
Σ Glühverlust [M.%]	31,75	30,31	34,1	32,06	34,18	34,96
SiO <sub>2</sub> [M.%]	15,46	15,76	14,25	15,56	14,86	10,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [M.%]	4,53	4,55	4,00	4,83	3,45	4,24
TiO <sub>2</sub> [M.%]	0,2	0,21	0,18	0,21	0,17	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [M.%]	0,1	0,09	0,08	0,09	0,07	0,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [M.%]	1,63	1,58	1,43	1,63	2,05	1,98
MnO <sub>2</sub> [M.%]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
MgO [M.%]	0,82	0,80	0,77	0,78	0,56	0,57
CaO [M.%]	41,42	41,47	43,25	40,39	43,49	45,68
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> als SO <sub>3</sub> [M.%]	1,81	2,46	0,53	1,74	0,17	0,73
K <sub>2</sub> O [M.%]	1,36	1,71	0,75	1,63	0,56	1,13
Na <sub>2</sub> O [M.%]	0,18	0,21	0,08	0,25	0,05	0,07
Cl- [M.%]	0,379	0,535	0,07	0,541	0,11	0,562
Natriumaeq. [M.%]	1,07	1,33	0,57	1,32	0,42	0,82

**Tabelle 4-5** Mineralogische Zusammensetzung der bei den Laborversuchen eingesetzten Stäube

Komponente	Werk C Verbund- betrieb	Werk C Direkt- betrieb	Werk A Verbund- betrieb	Werk A Direkt- betrieb	Werk B Verbund- betrieb	Werk B Direkt- betrieb
Alit [M.%]	< 0,5	-	1	< 1	1	1
Periklas [M.%]	1	1	1	1	1	1
Quarz [M.%]	9-12	4-6	9-12	10-12	8-10	8-10
Anhydrit [M.%]	< 0,5	1	2	3	1	2
Calcit [M.%]	74-79	77-82	69-74	66-71	75-80	70-75
Sylvit [M.%]	< 0,3	1	< 1	1	< 0,3	1
Dolomit [M.%]	< 0,5	< 0,5	< 1	< 0,5	< 1	< 0,5
Glimmer-Gruppe [M.%]	2-4	3-5	5-8	5-8	5-8	6-9
Feldspat-Gruppe [M.%]	1-2	1-2	1-2	2-3	1-2	1-2
Kaolinit [M.%]	4	4	3	2	3	3

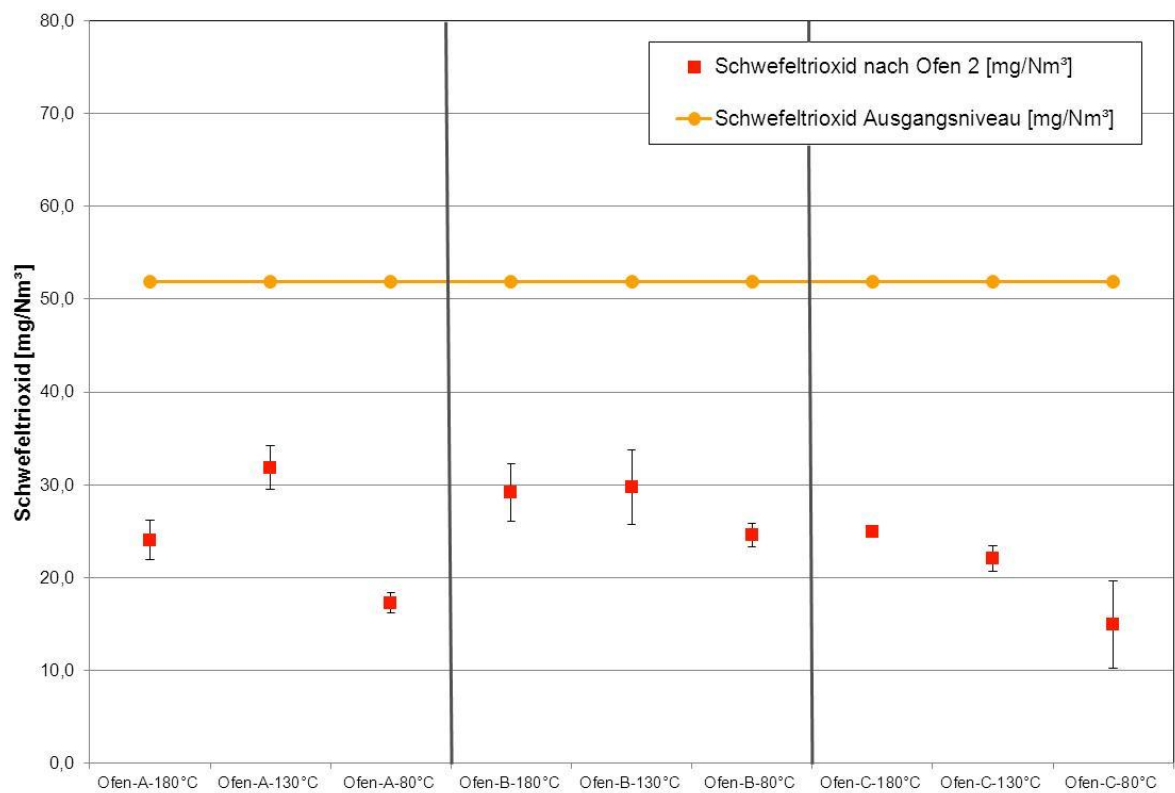
Aus konstruktiven Gründen ist es nicht möglich, das Probenröhrchen für den Filterstaub vollkommen schlüssig in das Trägerrohr des Ofens einzubringen. Daher strömt ein sehr geringer Teilgasstrom zwischen dem Probenröhrchen und dem Hauptrohr hindurch und kommt nicht mit der Staubprobe in Kontakt. Da dieser Effekt bei jeder Messung in gleichem Maße auftritt, kann von einer guten Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen ausgegangen werden.

Die Gaskomponenten HCl und SO<sub>3</sub> (gemessen in Form von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden nach DIN EN 1911 bzw. VDI-Richtlinie 2462 Blatt 2 nasschemisch beprobt. Die quantitative Analyse erfolgte jeweils mit einem Ionenchromatographen. Die Absaugzeit für die HCl-Messung betrug 45 Minuten. Die Probenahmezeit für SO<sub>3</sub> wurde auf 15 Minuten begrenzt, damit die Bildung von Säuretropfen im temperierten SO<sub>3</sub>-Sammler ausgeschlossen werden konnte.

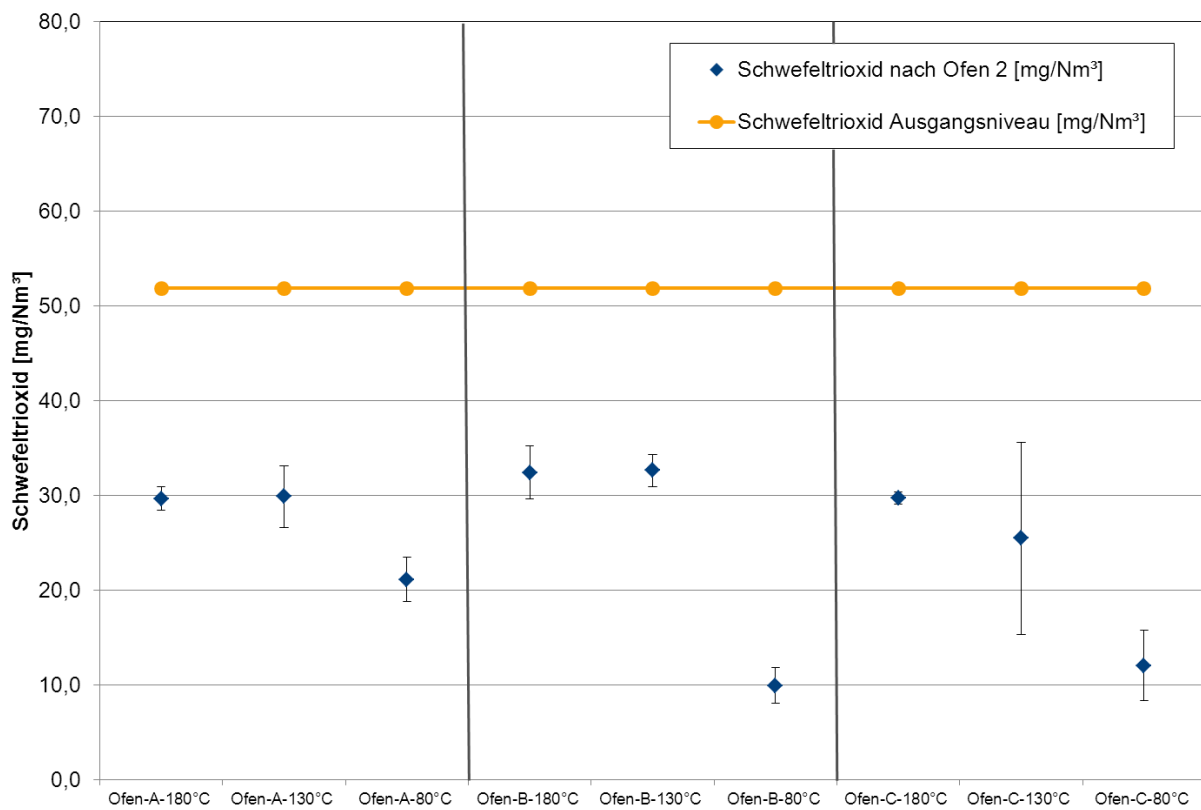
#### 4.4 Ergebnisse der Laboruntersuchungen

##### 4.4.1 Absorption von SO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Für jede Staubprobe wurden mit dem nasschemischen SO<sub>3</sub>-Messverfahren Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Parallel wurden die entsprechenden SO<sub>2</sub>-Konzentrationen von den kontinuierlich arbeitenden Messsystemen aufgezeichnet, um auf deren Basis das jeweilige SO<sub>3</sub>-Ausgangsniveau zu bestimmen.



**Bild 4–1** Gemessene  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen und berechnetes  $\text{SO}_3$ -Ausgangsniveau der Versuche mit den Verbundbetrieb-Filterstäuben



**Bild 4–2** Gemessene  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen und berechnetes  $\text{SO}_3$ -Ausgangsniveau der Versuche mit den Direktbetrieb-Filterstäuben

Nach einer Plausibilitätsprüfung wurden die entsprechenden Mittelwerte gebildet, die in **Bild 4-1** und **Bild 4-2** zusammenfassend dargestellt sind. Dabei beschreibt die Ordinate die gemessene Schwefeltrioxid-Konzentration in [mg/Nm<sup>3</sup>] und die Abszisse die jeweilige untersuchte Staubprobe. Die Probenbezeichnung beinhaltet jeweils die Herkunftsanlage und die Temperatur des Ofens 2.

Für die in der Zielsetzung formulierte Fragestellung besitzen die in **Bild 4-1** und **Bild 4-2** dargestellten Messergebnisse in dieser Form keine direkte Aussagekraft. Von wesentlichem Interesse ist dagegen die Kenntnis der Menge des absorbierten SO<sub>3</sub> bei definierten Bedingungen. Dementsprechend wird die prozentuale Menge an absorbiertem SO<sub>3</sub> aus der nasschemischen SO<sub>3</sub>- und den kontinuierlichen SO<sub>2</sub>-Messungen nach Gleichung 4-1 berechnet.

$$SO_{3\ abs} = \left( \frac{100}{\frac{80}{64} \cdot (SO_{2\ k1} - SO_{2\ k2})} \right) \cdot \left( \left( \frac{80}{64} \cdot (SO_{2\ k1} - SO_{2\ k2}) \right) - SO_{3\ gem} \right) \quad \text{Gleichung 4-1}$$

SO<sub>3 abs</sub>: Durch den Staub absorbierte Menge SO<sub>3</sub> [%]

SO<sub>2 k1</sub>: SO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen mit Messsystem 1

SO<sub>2 k2</sub>: SO<sub>2</sub>-Konzentration gemessen mit Messsystem 2

SO<sub>3 gem</sub>: Nasschemisch gemessene SO<sub>3</sub>-Konzentration

In **Bild 4-3**, **Bild 4-4** und **Bild 4-5** sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Jede Grafik stellt zusammengefasst die berechneten Ergebnisse einer Ofenanlage dar. Auf der primären Ordinate ist die relative Menge des absorbierten SO<sub>3</sub> in [%] angegeben. Die sekundäre Ordinate beschreibt die Temperatur des Ofens 2 in [°C]. Die Bezeichnung der untersuchten Staubprobe (Probe aus dem Verbund- und Direktbetrieb) ist auf der Abszisse vermerkt.

Unabhängig von Herkunft und Betriebsweise lässt sich bei allen Messungen folgende Tendenz beobachten: je niedriger die eingestellte Temperatur des Ofens 2, desto mehr SO<sub>3</sub> wird vom Staub gebunden. Die Ergebnisse der Messreihe mit der Temperatureinstellung des Ofens 2 von 180 °C sind von besonderem Interesse. Bei allen durchgeführten Versuchen wird immer zu einem gewissen Maß SO<sub>3</sub> absorbiert, obwohl die Temperatur des Ofens 2 deutlich oberhalb des eingestellten Säuretaupunktes war. Der Staub reagiert demzufolge bereits mit dem gasförmigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Jedoch ist noch folgender Messfehler in Betracht zu ziehen: Beim Durchströmen des synthetischen Rohgases durch die jeweilige Staubschicht kann eine gewisse Menge an SO<sub>2</sub> absorbiert werden. Je höher die Temperatur ist, desto stärker ist die Absorption. Dies würde dazu führen, dass die ermittelten Werte von SO<sub>3 abs</sub>, insbesondere bei der Messreihe "180 °C", höhere Werte aufweisen würden als diese tatsächlich sind. Dennoch wären in diesem Fall die absorbierten Mengen zu gering, als dass die Ergebnisse der durchgeführten Messungen und die daraus getroffenen Aussagen relevant beeinflusst werden würden.

Des Weiteren ist zu beobachten, dass bei einer Temperatur von 80 °C, deutlich unterhalb des eingestellten Säuretaupunktes, bei keiner Messung SO<sub>3</sub> vollständig absorbiert wird. Bei dieser Temperatur ist eigentlich zu erwarten, dass jegliches H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in kondensierter Form vorliegt und völlig durch die Staubprobe aufgenommen wird. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Gases von 8 cm/s zu hoch und gleichzeitig die Kinetik der Absorptions- bzw. Neutralisationsreaktionen zu niedrig ist, um die Reaktion des in der Gasphase befindlichen SO<sub>3</sub> vollständig ablaufen zu lassen. Des Weiteren dürfte ein Teil-

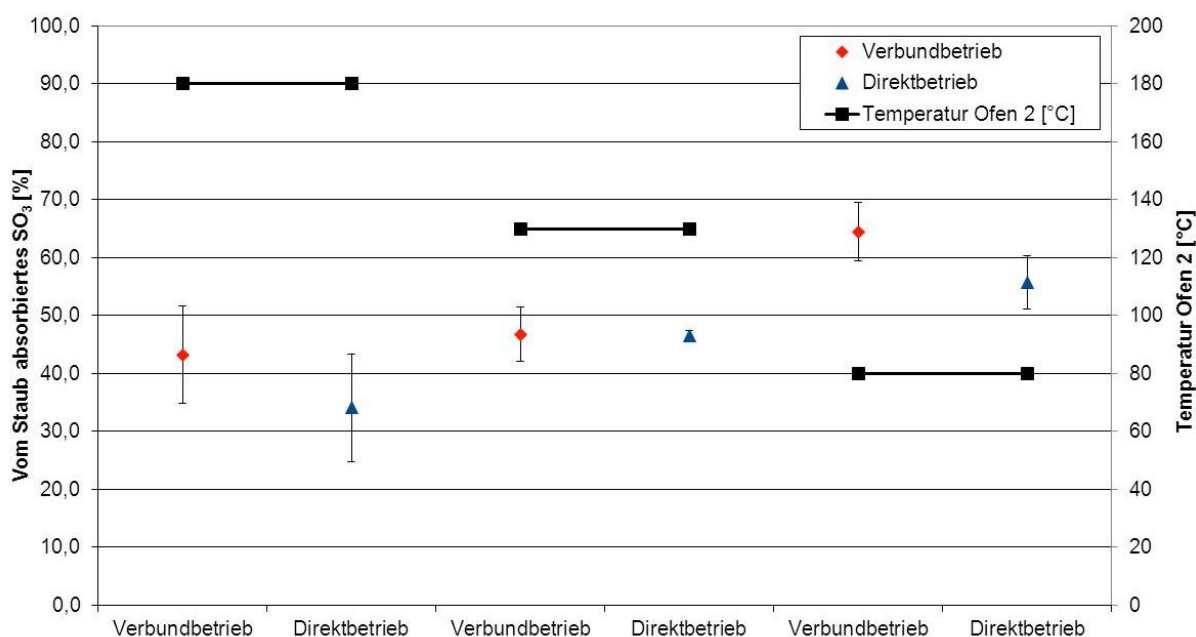


gasstrom an der eingebrachten Staubprobe unregiert vorbeiströmen. Jedoch ist dieser sehr gering, sodass der dadurch verursachte Fehler vernachlässigbar sein sollte.

Ein Einfluss der Feinheit der Stäube ist bei den Versuchen mit den Proben aus den Ofenanlagen B und C zu beobachten. Beim direkten Vergleich der Messergebnisse der Versuche mit Stäuben aus derselben Ofenanlage, von verschiedenen Betriebsweisen stammend, ist zu erkennen, dass Stäube aus dem Direktbetrieb überwiegend mehr  $\text{SO}_3$  absorbieren als die aus dem Verbundbetrieb. Die physikalischen Untersuchungen der Stäube haben ergeben, dass die Proben des Direktbetriebes im Falle der Ofenanlagen B und C ein wesentlich höheres Steigungsmaß und kleinere Lageparameter aufweisen als die Stäube des Verbundbetriebes (vgl. **Tabelle 4-3**). Mit der höheren Feinheit geht einher, dass höhere spezifische Oberflächen für potentielle Reaktionen zur Verfügung stehen. Dementsprechend kann mehr  $\text{SO}_3$  absorbiert werden. Bei den Versuchen mit den Stäuben der Ofenanlage A wurden diese Beobachtungen nicht festgestellt. Dies ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Feinheiten der Stäube aus Ofenanlage A nahezu identisch sind und daher keine signifikante Auswirkung auf das Absorptionsverhalten haben.

### Ofenanlage A

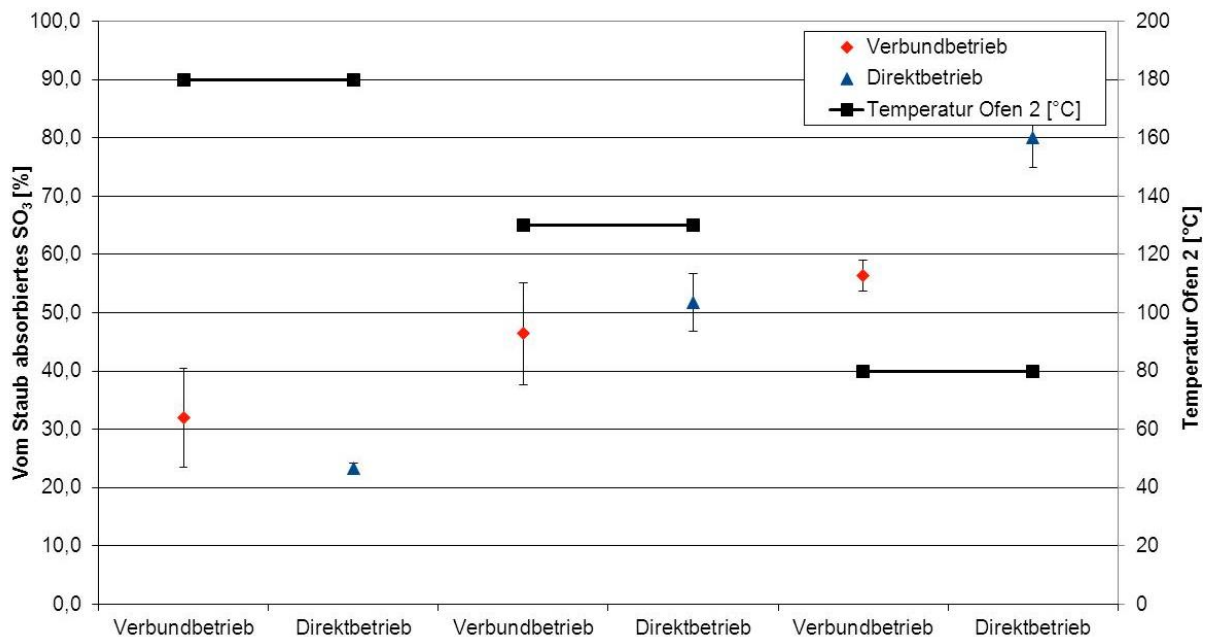
Die  $\text{SO}_3$ -Absorptionsraten bei den Stäuben der Ofenanlage A weisen im Vergleich zu den übrigen untersuchten Stäuben der Ofenanlagen B und C niedrige Werte auf, insbesondere die der Stäube aus Direktbetrieb. Dennoch ist eine stetige Erhöhung der Absorptionsraten mit sinkender Temperatur zu verzeichnen (vgl. **Bild 4-3**). Der Sulfatgehalt der Stäube der Ofenanlage A ist im Vergleich zu den anderen Stäuben wesentlich höher; andererseits sind deren Karbonatgehalte niedriger (vgl. **Tabelle 4-5**). Es ist anzunehmen, dass der Feinstanteil der Stäube bereits überwiegend während des Durchströmens des Abgasweges eine höhere „Vorbelastung“ durch  $\text{SO}_2$  (vgl. **Tabelle 5-2**) erfahren hat und daher sulfatisch gebunden worden ist. Dadurch stehen weniger Reaktionspartner für die Neutralisationsreaktion mit der Säure zur Verfügung, sodass entsprechend weniger Säure gebunden wird.



**Bild 4-3** Ergebnisse der  $\text{SO}_3$ -Absorptionsversuche mit den Filterstäuben der Ofenanlage A

## Ofenanlage B

Im Vergleich zu den Stäuben der anderen Ofenanlagen zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen mit den Stäuben der Ofenanlage B die höchsten Differenzen hinsichtlich der Absorptionsraten zwischen den einzelnen Temperaturschritten (vgl. Bild 4–4).

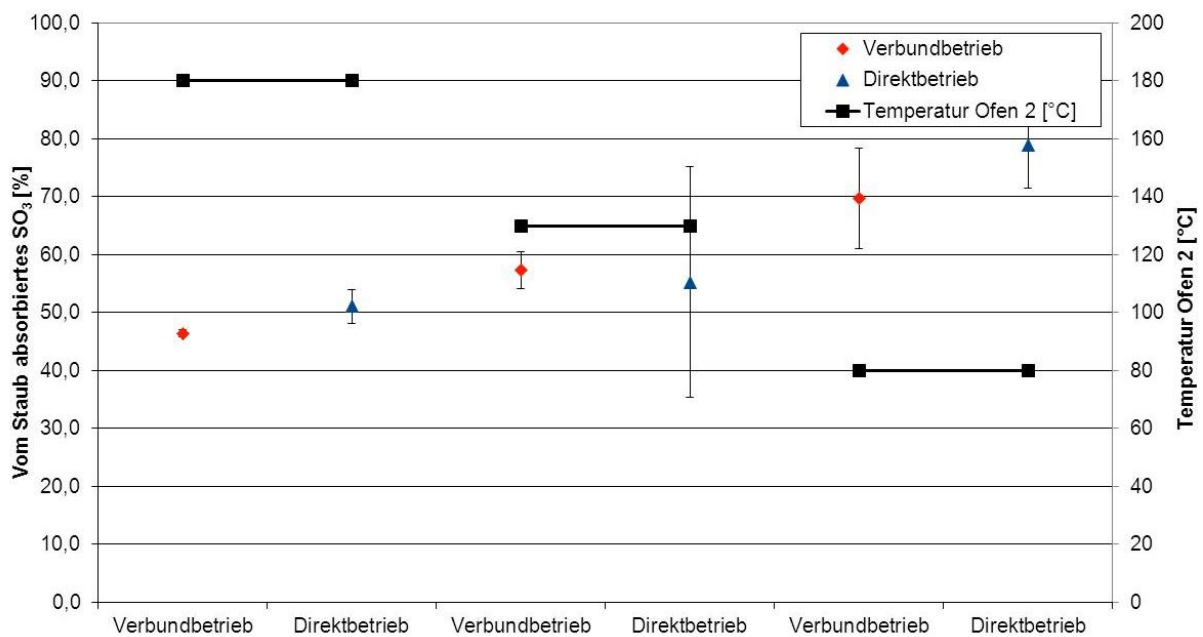


**Bild 4–4** Ergebnisse der SO<sub>3</sub>-Absorptionsversuche mit den Filterstäuben der Ofenanlage B

Die charakteristische Eigenschaft beider Stäube ist, dass der jeweilige Staub eine Mischung aus Material vom Wärmetauscher, ggf. Rohmehl (im Falle des Verbundbetriebstaubes) und des Bypasses ist. Bypassstaub besteht zum einen aus Partikeln aus der Ofeneinlaufatmosphäre und zum anderen aus feinen kristallisierten Alkalisulfaten und -chloriden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass ein gewisser Massenanteil entsäuertes CaO das beobachtete Absorptionsverhalten in den durchgeführten Versuchen beeinflusst.

## Ofenanlage C

Bis auf einen Messwert („Direktbetrieb 80 °C“) sind die Absorptionsraten des Verbundbetrieb- bzw. Direktbetriebstaubes der Ofenanlage C höher als die korrespondierenden Werte der anderen zwei Anlagen (vgl. Bild 4–5). Die Reaktion des Filterstaubes mit SO<sub>2</sub> auf dem Abgasweg im Werk C ist verglichen mit den beiden anderen Werken minimal (vgl. Tabelle 5–1). Dadurch besitzt der Staub noch viel reaktives Material und ist noch in der Lage, eine größere Menge an Schwefel aufzunehmen. Des Weiteren weisen die Stäube die höchsten Karbonatgehalte auf. Diese Faktoren führen dazu, dass insgesamt mehr reaktive Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

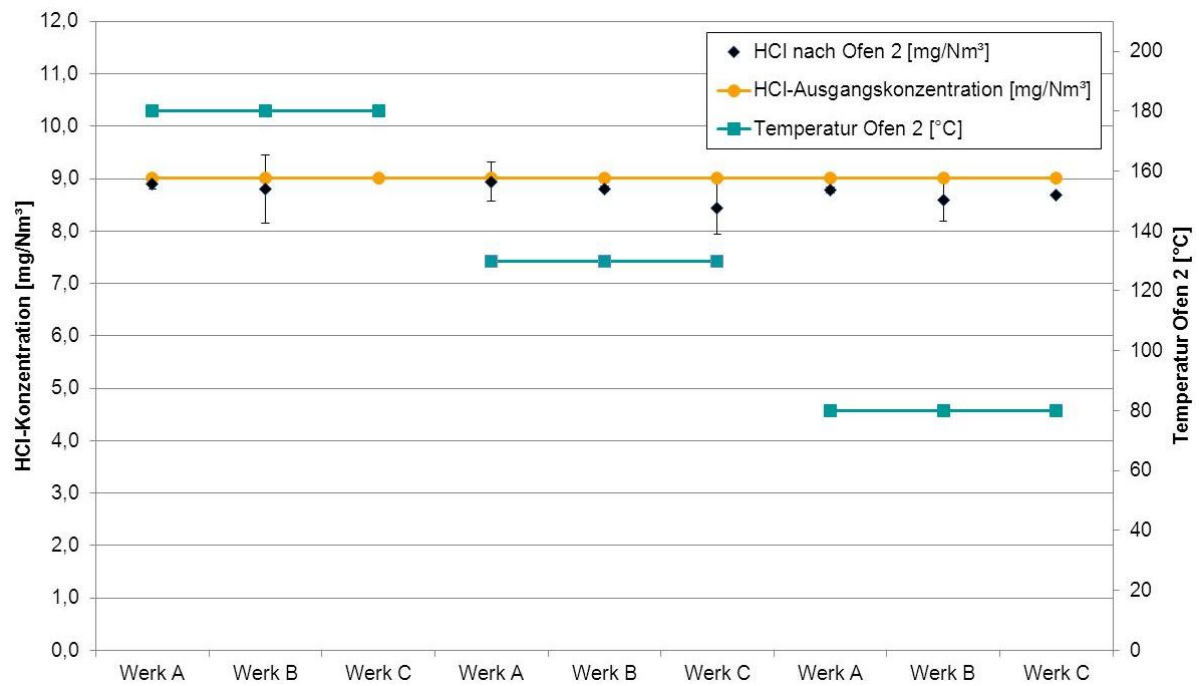


**Bild 4-5** Ergebnisse der SO<sub>3</sub>-Absorptionsversuche für die Filterstäube der Ofenanlage C

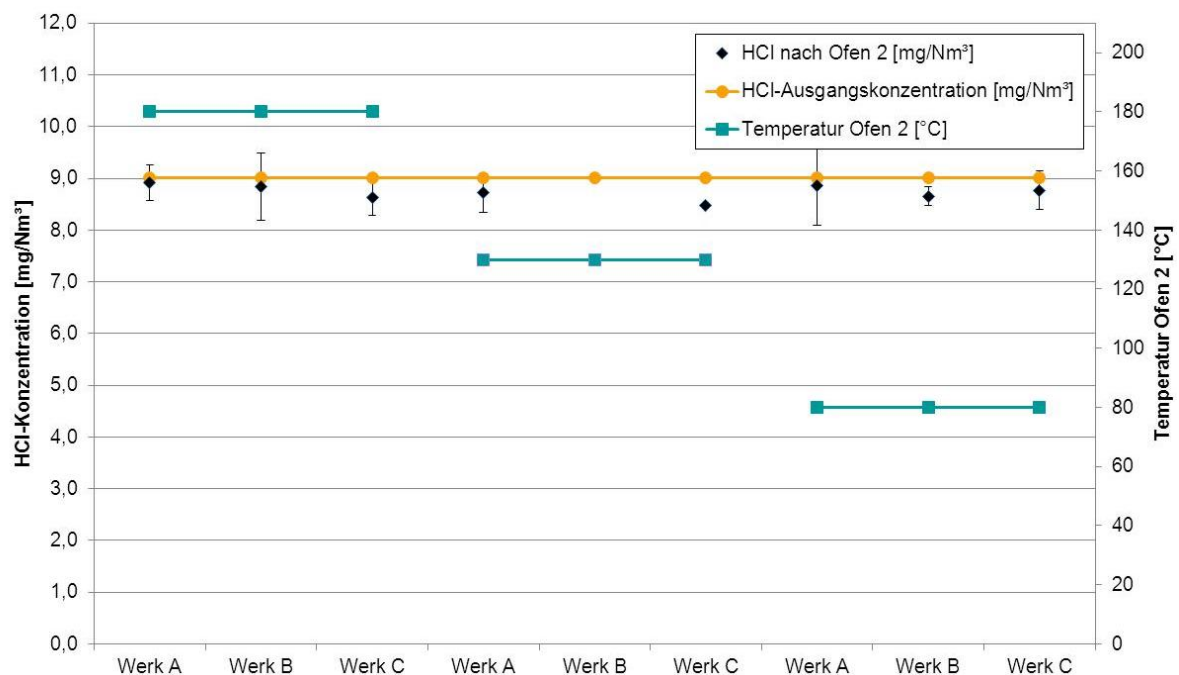
#### 4.4.2 Absorption von HCl

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zur Absorption von HCl an Filterstäuben sind in **Bild 4-6** und **Bild 4-7** grafisch dargestellt. Die dargestellten Datenpunkte stellen jeweils den Mittelwert aus Mehrfachmessungen (jeweils drei Einzelmessungen) dar. **Bild 4-6** fasst die Ergebnisse der Messungen mit den Verbundbetriebstäuben und **Bild 4-7** die mit den Direktbetriebstäuben zusammen. Auf der primären Ordinate ist die gemessene Konzentration von HCl nach Ofen 2 in [mg/Nm<sup>3</sup>] aufgetragen. Die sekundäre Ordinate beschreibt die Temperatur des Ofens 2 in [°C]. Die jeweils untersuchte Staubprobe (Probe aus der Ofenanlage A, B oder C) ist auf der Abszisse vermerkt. Des Weiteren ist das HCl-Ausgangsniveau als Horizontale eingezeichnet, wodurch die Differenz der gemessenen und aufgegebenen HCl-Menge verdeutlicht wird.

Wie in Kapitel 2.3.1 angeführt, tritt HCl bei allen Bedingungen während der Laborversuche gasförmig auf. Der Salzsäuretaupunkt wird bei keiner Temperatureinstellung erreicht oder unterschritten. Nahezu alle Messungen mit Verbundbetrieb- und Direktbetriebstäuben zeigen keine nennenswerten Absorptionsraten auf. Die Ergebnisse der Messungen „Verbundbetrieb Werk C 180 °C“ (vgl. **Bild 4-6**) und „Direktbetrieb Werk B 130 °C“ (vgl. **Bild 4-7**) wurden nicht in die Auswertung mit aufgenommen, da wesentliche Unregelmäßigkeiten in der Versuchsdurchführung festgestellt worden sind. Die Messungen konnten nicht wiederholt werden, weil nicht mehr ausreichend originäres Probenmaterial zur Verfügung stand und frisches Probenmaterial eine andere chemische und physikalische Zusammensetzung aufgewiesen hätte.



**Bild 4-6** Reaktivität von Filterstäuben von Verbundbetrieb drei verschiedener Ofenanlagen mit HCl bei den Temperaturen 180, 130 und 80 °C (Messwert „Verbundbetrieb Werk C 180 °C“ wurde ausgeschlossen)



**Bild 4-7** Reaktivität von Filterstäuben von Direktbetrieb drei verschiedener Ofenanlagen mit HCl bei den Temperaturen 180, 130 und 80 °C, (Messwert „Direktbetrieb Werk B 130 °C“ wurde ausgeschlossen)

#### 4.5 Diskussion der Laborergebnisse

Die Laborversuche zeigen, dass bei allen untersuchten Bedingungen  $\text{SO}_3$  zu einem gewissen Grad vom Staub absorbiert wird. Je niedriger das Temperaturniveau des Prozessgases unter-

halb des Schwefelsäuretaupunktes liegt, desto höher ist die Absorptionsrate des Staubes. Aber in keinem Fall wurden Absorptionsraten von annähernd 100 % erreicht. Entsprechend muss damit gerechnet werden, dass, sobald  $\text{SO}_3$  im Abgas auftritt, dieses nicht vollständig neutralisiert wird. Weiterhin bestätigen die Laborversuche, dass  $\text{HCl}$  bei den Bedingungen im Abgasweg von Zementdrehöfen keine nennenswerten Reaktionen mit den suspendierten Stäuben eingeht. Dies kann erklären, warum  $\text{HCl}$  im Abgasstrom von Zementdrehofenanlagen in geringen Konzentrationen auftritt. Die erzielten Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass die Hypothese, dass saure Gaskomponenten im Abgasweg generell auf Grund der hohen Gehalte an carbonatischen Stäuben nicht existieren können, differenzierter betrachtet werden muss. Als weiterer Schritt gilt es, diesen Sachverhalt mit Betriebsmessungen zu überprüfen (vgl. Kapitel 5). Mit Hilfe des Laboraufbaus konnte nur eine Zeitspanne von ca. 0,5 s für die Neutralisationsreaktion realisiert werden. Industrielle Drehofenanlagen verfügen über Abgasführungen mit unterschiedlichen Gasverweilzeiten, die in der Regel mehrere Sekunden betragen.

Bezüglich der Gasmessung in hochstaubbeladenen Abgasen bedeutet dies, dass unabhängig von der Betriebsart und somit der Staubkonzentration im Abgas auf dem Filterelement der eingesetzten Rohgassonden sich bei der Gasprobenahme immer ein reaktiver Filterkuchen aufbaut. Somit kann bei keiner Messung vermieden werden, dass das zu messende Gas den abgeschiedenen Staub durchströmt. Dadurch wird in jedem Fall ein gewisses Maß an  $\text{SO}_3$  gebunden und es kommt zu ungewollten Minderbestimmungen. Dies führt zu dem Schluss, dass die bisherige Probenahmetechnik (vgl. Kapitel 3.2.1.2) nicht einsetzbar ist, sobald  $\text{SO}_3$  im Rohgas gemessen werden soll, und alternativ die HDTP300 für betriebliche Untersuchungen benutzt werden muss. Bei Messungen von  $\text{HCl}$  kann auf Grund des beobachteten Absorptionsverhaltens wie bisher die konventionelle Probenahmetechnik genutzt werden.

## 5 Betriebsversuche

### 5.1 Anlass und Ziel der Betriebsversuche

Wie in Kapitel 2.4 dargestellt besitzt unter den regulären Betriebsbedingungen lediglich Schwefelsäure das Potential, im Abgasweg zu kondensieren. Die durchgeführten Betriebsmessungen hatten zum Ziel, den qualitativen und quantitativen Nachweis zu erbringen, dass  $\text{SO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rohgasbedingungen einer Zementdrehofenanlage existieren können und damit ein relevantes Korrosionspotential darstellen. Weiterführend ist von Interesse, in welchem Teil der Drehofenanlage relevante  $\text{SO}_3$ -Mengen generiert werden. Abschließend sollten mögliche Einflussfaktoren auf das Konzentrationsniveau von  $\text{SO}_3$  bestimmt werden, damit effektive prozesstechnische Maßnahmen zur Minderung formuliert werden können.

Für die Untersuchungen wurden sechs Ofenanlagen auf Basis der beobachteten Korrosionsschäden an den Anlagen, der Prozessführung und des  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsniveaus am Kamin ausgewählt. Die Ofenanlagen weisen moderate bis sehr starke Korrosionsschäden im Abgasweg auf. Die detaillierte Übersicht der Auswahlkriterien der verschiedenen Ofenanlagen ist in **Tabelle 5–1** zusammengefasst.

**Tabelle 5–1** Auswahlkriterien der untersuchten Drehofenanlagen

Ofenanlage	Ausmaß der Korrosionsschäden im Hauptabgasfilter	SO <sub>2</sub> - Konzentrationsniveau am Kamin (10 Vol.-% O <sub>2</sub> ) [mg/Nm <sup>3</sup> ] <sup>1)</sup>		Ca(OH) <sub>2</sub> -Eindüsung	Bypasszuführung zum Abgas
		Verbundbetrieb	Direktbetrieb		
Ofen A	Sehr hoch	50	200	nein	nein
Ofen B	Sehr hoch <sup>2)</sup>	165	450	ja	ja (Einleitung Rohgas)
Ofen C	Hoch	3	10	nein	nein
Ofen D	Sehr hoch	280	380	ja	ja (Einleitung Reingas)
Ofen E	Moderat	40	60	nein	nein
Ofen F	Sehr hoch <sup>3)</sup>	320	340	ja	nein

<sup>1)</sup> Jahresmittelwerte des Direkt- bzw. Verbundbetriebes; <sup>2)</sup> Sehr hohe Korrosionsschäden wurden auch im Vorabscheidefilter beobachtet; <sup>3)</sup> Messungen nur im Bypass-Strang durchgeführt

### 5.2 Versuchsdurchführung

Die Messungen wurden bei quasistationären Betriebsbedingungen durchgeführt. Der Versuchszeitraum betrug bei jeder Betriebseinstellung (Verbund- und Direktbetrieb) sechs bis acht Stunden. Die eingehenden Material- und Brennstoffströme wurden während der Messzeiträume so konstant wie möglich dosiert. Auf Grund des Gegenstromprozesses können Schwankungen der Gas- und Staubkonzentrationen im Abgas nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für die Bewertung der Messungen wurden neben den diskontinuierlichen nasschemischen Probenahmen kontinuierliche Gasanalysen, regelmäßige Entnahmen von Material- und Brennstoffproben sowie Volumenstrommessungen durchgeführt.

Obwohl jedes moderne Zementwerk nach dem gleichen Verfahrensprinzip arbeitet, unterscheidet sich die Prozessschaltung bzw. Gasführung jeder Anlage. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den einzelnen Ofenanlagen gewährleisten zu können, wurde der Hauptabgasfilter als Untersuchungsobjekt ausgewählt. In jedem Zementwerk ist der Hauptabgasfilter in der Prozessschaltung an der gleichen Position installiert. Des Weiteren haben Anlagenbegehungen gezeigt, dass in diesen Aggregaten häufig die stärksten Korrosionserscheinungen

nungen auftreten. Die Messstellen wurden jeweils direkt vor und nach dem Filter eingerichtet (vgl. Prozessfließschemata der einzelnen Ofenanlagen; **Bild 5–1**, **Bild 5–4**, **Bild 5–7**, **Bild 5–10**, **Bild 5–13** und **Bild 5–16**). Je nach Zugänglichkeit und lokalen Bedingungen wurden die kontinuierlichen Gasanalysen parallel zu den diskontinuierlichen Analysen durchgeführt. In Fällen, wo dies nicht möglich war, wurden alternativ die Prozessdaten und Messungen der Zementwerke in die Auswertung miteinbezogen.

### **5.2.1 Messtechnik und Gasanalyse**

Für die Messungen im Reingas wurden konventionelle Reingassonden eingesetzt (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Die  $\text{SO}_3$ -Probennahme im Rohgas erfolgte mit dem Messsystem HDTP300 sowie nasschemisch nach der VDI-Richtlinie 2462 Blatt 2. Die übrigen Probennahmen wurden an konventionellen Rohgassonden durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.1.2).

Mit kontinuierlich arbeitenden Gasanalysatoren wurden die Komponenten  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{SO}_2$  gemessen. Die eingesetzten Messsysteme sind baugleich mit denen aus den Laborversuchen. Die Spezifikationen der Gasanalysatoren sind in **Tabelle 3–1** zusammengefasst.

Die Probenahme von  $\text{SO}_3$  in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2462 Blatt 2 [VDI 10] nach dem Shell-Verfahren diskontinuierlich nasschemisch durchgeführt. Wie in der VDI-Richtlinie vorgeschlagen, erfolgte die quantitative Bestimmung des Sulfatgehaltes mit einem Ionenchromatographen. Die Berechnung des Säuretaupunktes wurde nach Gleichung 2–11 durchgeführt. Soweit  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen außerhalb des von den Autoren Haase und Borgmann [HAA 62] definierten Geltungsbereiches gemessen wurden, wurden die Säuretaupunkte dennoch mit Hilfe der Gleichung 2–11 ermittelt. Diese Ergebnisse werden für qualitative Betrachtungen in die Auswertungen miteinbezogen. Für die betrieblichen Messungen stand lediglich ein mobiler, für den Industrieinsatz tauglicher Kryostat zur Temperierung des Kondensators (vgl. Messanleitung [VDI 10]) zur Verfügung. Deshalb wurden die  $\text{SO}_3$ -Messungen an den Messstellen Roh- und Reingas jeweils während unterschiedlicher Messkampagnen durchgeführt.

Zusätzlich wurde  $\text{SO}_2$  nach DIN EN 14791 [DIN 06] diskontinuierlich nasschemisch bestimmt. Die Probenahmezeit wurde entsprechend der Messstelle angepasst. Die quantitative Bestimmung erfolgte mit Hilfe eines Ionenchromatographen.

Um eine Aussage bezüglich der absoluten Massenströme machen zu können, wurde der Abgasvolumenstrom punktuell bestimmt. Die für die Berechnung des Säuretaupunktes benötigte Prozessfeuchte wurde in regelmäßigen Intervallen gravimetrisch nach DIN EN 14790 [DIN 05] ermittelt.

### **5.2.2 Feststoffprobenahme**

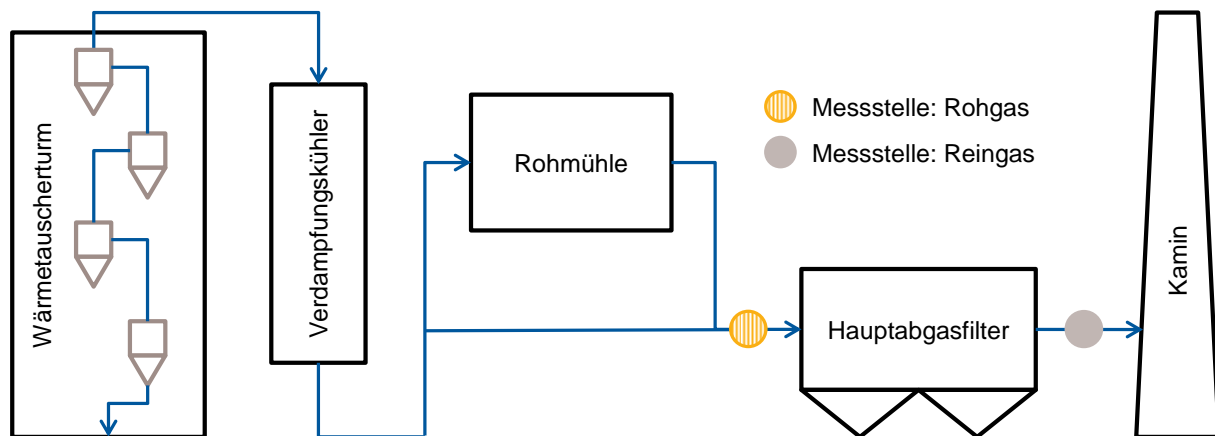
Während der Betriebsversuche wurden in regelmäßigen Intervallen Material- und Brennstoffproben entnommen. Es wurden jeweils die benötigten Mengen an Proben entnommen, die für die Verifizierung der Prozessstabilität notwendig waren. In Abhängigkeit der Materialhomogenität variierte die Zeitspanne zwischen den Probenahme zwischen zwei und vier Stunden. Nach jeder Messkampagne wurde aus den einzelnen Proben eine repräsentative Durchschnittsprobe erzeugt. Diese wurden im Forschungsinstitut der Zementindustrie chemisch mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und mineralogisch mit Hilfe der Röntgenbeugung analysiert.

### 5.3 Ergebnisse der durchgeführten Betriebsversuche

Die Abgasbedingungen und -führung der untersuchten Werke unterscheiden sich teilweise wesentlich voneinander. Die jeweilige Anlagenkonfiguration wird entsprechend dem Zustand, der während der Messungen vorherrschte, beschrieben. Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse wurden die Messstellen in jeder Ofenanlage möglichst an analogen Positionen eingerichtet. Mit Ausnahme der in den Ofenanlagen E und F durchgeführten Messkampagnen wurden im Abgas durchgehend Gastemperaturen deutlich unterhalb von 200 °C gemessen. Bei diesen Bedingungen liegt nahezu jegliches  $\text{SO}_3$  in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor. Damit die Vergleichbarkeit aller Messergebnisse gewährleistet werden kann, sind alle dargestellten Gaskonzentrationen ( $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ) in  $[\text{mg}/\text{Nm}^3]$  (10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , Norm<sub>tr</sub>) angegeben. Im Folgenden werden die Ergebnisse grafisch, separat für jede Ofenanlage in Abhängigkeit der Betriebseinstellung dargestellt. Die für die Auswertung genutzten Grafiken sind identisch aufgebaut. Auf der primären Ordinate ist die Temperatur in [°C] und auf der sekundären die gemessene  $\text{SO}_3$ -Konzentration in  $[\text{mg}/\text{Nm}^3]$  (10 Vol.-%  $\text{O}_2$ , Norm<sub>tr</sub>) aufgetragen. Die primäre Abszisse beschreibt die Position der Messstelle (Rohgas bzw. Reingas), an der die jeweilige Messung durchgeführt worden ist. Auf der sekundären Abszisse ist die jeweilige Messkampagne aufgetragen.

#### 5.3.1 Ofenanlage A

Die Abgasführung der Ofenanlage A ist im **Bild 5–1** schematisch veranschaulicht. Die Anlage verfügt über einen Bypass. Der Bypass wird über einen separaten Abgasweg abgeführt, so dass dieser für die nachfolgenden Betrachtungen irrelevant ist. Die dargestellte Abgasprozessführung stellt die einfachste Anordnung der Hauptaggregate Verdampfungskühler, Rohmühle und Hauptabgasfilter dar. Die Messstellen sind in der Grafik vermerkt.



**Bild 5–1** Abgasfließschema Ofenanlage A

Im Direktbetrieb wird der Abgasstrom im Verdampfungskühler konditioniert, anschließend direkt in den Hauptabgasfilter geleitet und letztendlich am Kamin emittiert. Beim Verbundbetrieb wird der Großteil (ca. 2/3) des Abgasstromes durch die Rohmühle geleitet und zur Mahltrocknung eingesetzt. Ein Drittel des Rohgasvolumenstroms (ca. 50000 Nm<sup>3</sup>/h) wird an der Mühle vorbeigeführt und vor dem Abgasfilter mit dem Abgasstrom aus der Mahltrocknung wieder vereinigt.



**Tabelle 5–2** Relevante Prozessdaten der Ofenanlage A

Betriebsart	Anteil der Betriebsart [%] <sup>1)</sup>	Volumenstrom im Reingas [Nm <sup>3</sup> /h]
Direktbetrieb	42	105000
Verbundbetrieb	58	165000

<sup>1)</sup> bezogen auf die Jahreslaufzeit

Der kumulierte Abgasstrom wird in ein Elektrofilter geleitet, entstaubt und über den Kamin emittiert. Der Anteil der Betriebsart Verbundbetrieb liegt bei 58 % und der des Direktbetriebes bei 42 % (vgl. **Tabelle 5–2**).

**Tabelle 5–3** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

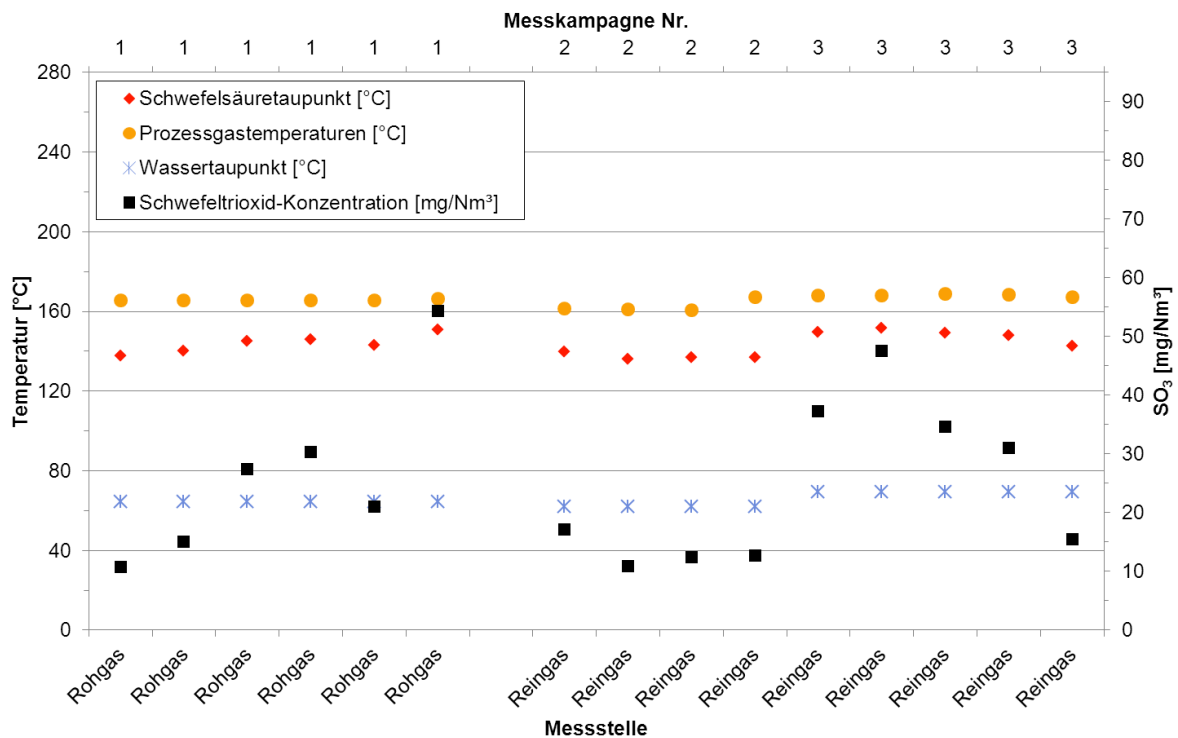
Betriebsweise/ Messkampagne/ Messstelle	SO <sub>3</sub> -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SO <sub>2</sub> -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Prozessgas- temperatur [°C]	Säuretau- punkt [°C]
DB / 1 / Rohgas	25,4	311 <sup>2)</sup>	165	143
DB / 2 / Reingas	13,3	234 <sup>1)</sup>	162	137
DB / 3 / Reingas	33,2	380 <sup>2)</sup>	168	148
VB / 4 / Rohgas	7,7	105 <sup>2)</sup>	132	137
VB / 5 / Reingas	7,6	81 <sup>1)</sup>	129	131

<sup>1)</sup> SO<sub>2</sub> nasschemisch gemessen; <sup>2)</sup> SO<sub>2</sub> kontinuierlich gemessen

## Direktbetrieb

Während des Direktbetriebes wird das Rohgas vom Wärmetauscherturm im Verdampfungskühler mit Wasser gekühlt, damit die geforderte Temperatur und Prozessfeuchte für eine möglichst effiziente Staubabscheidung im elektrostatischen Abgasfilter erreicht wird. Nach der Konditionierung besitzt das Rohgas noch ein durchschnittliches Temperaturniveau von ca. 160 °C. Im Gegensatz zum Verbundbetrieb ist während des Direktbetriebes weniger Staub im Rohgas suspendiert. Dadurch werden im Abgas vergleichsweise hohe SO<sub>2</sub>-Konzentrationen erreicht. Die SO<sub>2</sub>-Konzentration betrug zwischen 200 und 450 mg/Nm<sup>3</sup> (10 Vol.-% O<sub>2</sub>). Korrespondierend zu den relativ hohen SO<sub>2</sub>-Konzentrationen weisen die gemessenen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen der einzelnen Messkampagnen teilweise ebenfalls hohe Werte auf (vgl. **Bild 5–2**). Im Mittel wurden im Rohgas SO<sub>3</sub>-Konzentrationen von 26 mg/Nm<sup>3</sup> erfasst.

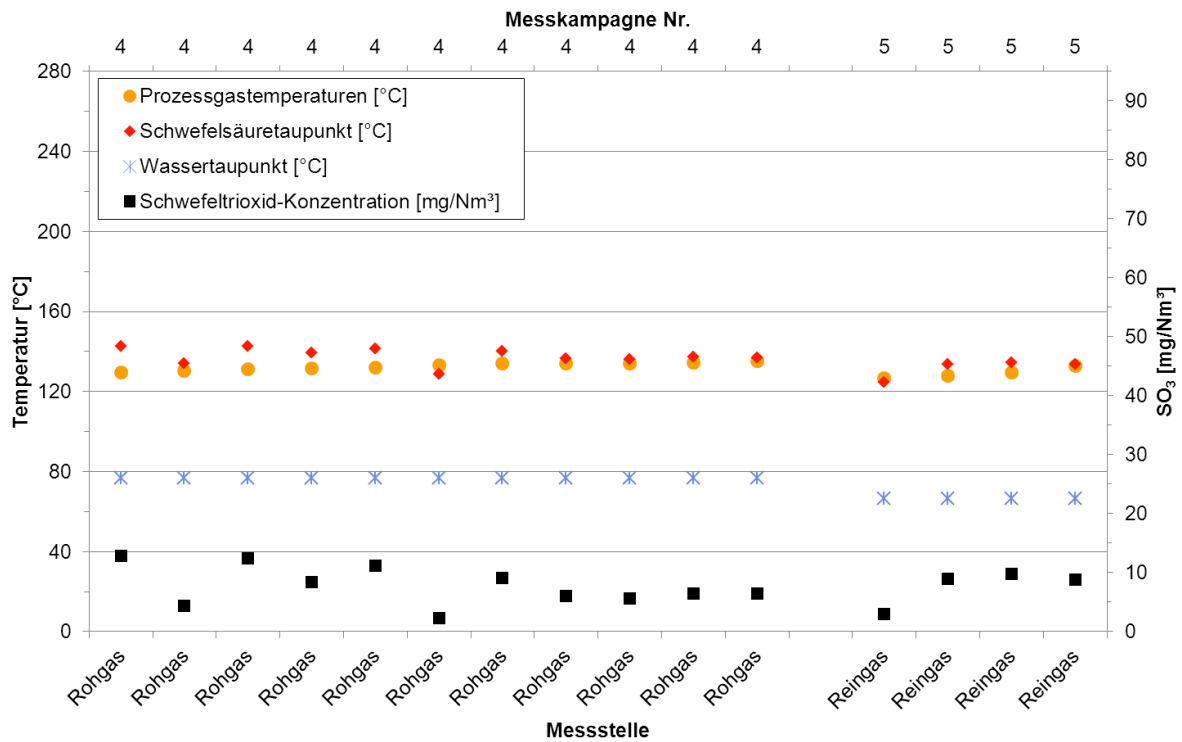
Im Reingas wurden je nach auftretendem SO<sub>2</sub>-Konzentrationsniveau SO<sub>3</sub>-Konzentrationen von 13 bzw. 33 mg/Nm<sup>3</sup> gemessen (vgl. **Tabelle 5–3**). Trotz der hohen Streuung der einzelnen Messwerte, ist der Einfluss auf den Schwefelsäuretaupunkt gering. Dies lässt sich in **Bild 5–2** gut erkennen. Die berechneten Taupunkte der Schwefelsäure befinden sich ausnahmslos unterhalb der gemessenen Prozessgastemperatur. Unter diesen Bedingungen sollte keine flüssige Phase im Abgas auftreten.



**Bild 5–2** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage A; Direktbetrieb

## Verbundbetrieb

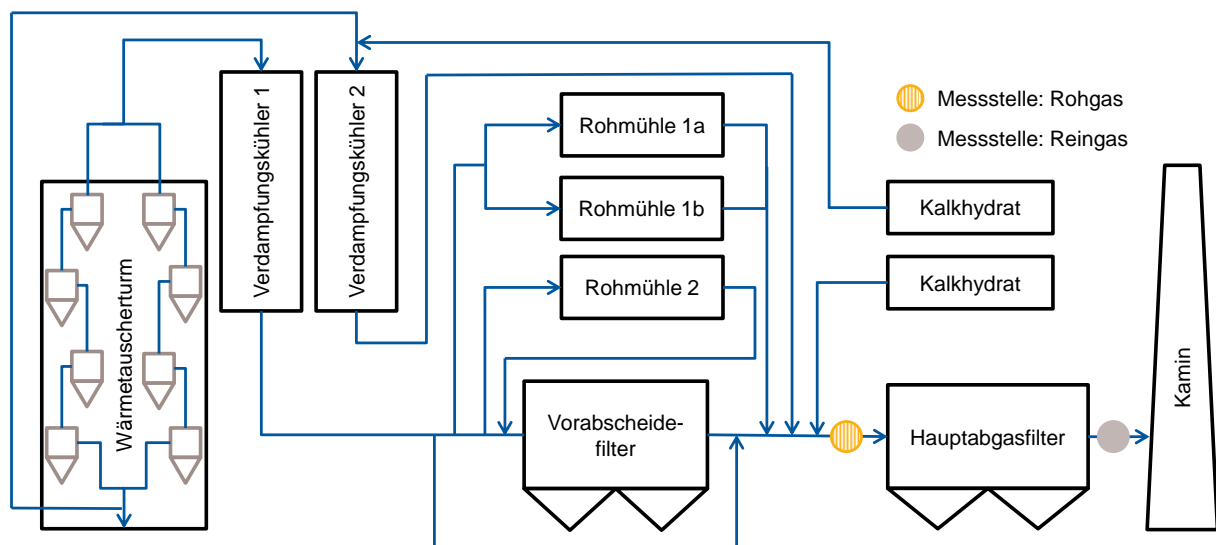
Im Verbundbetrieb wird ein Großteil des generierten SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> während der Rohmahlung durch CaCO<sub>3</sub> in Form von CaSO<sub>4</sub> gebunden. Dies lässt sich deutlich an den Konzentrationsniveaus der beiden Gasspezies während der Messkampagnen 4 und 5 beobachten (vgl. **Tabelle 5–3**). Die SO<sub>3</sub>-Werte zeigen über den Messzeitraum einen konstant homogenen Verlauf auf. Die gemessenen Prozesstemperaturen an der jeweiligen Messstelle liegen auf Grund der Mahltrocknung bei durchschnittlich 130 °C. Mit der vorherrschenden Prozessfeuchte und den gemessenen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen wurden Säuretaupunkttemperaturen im Rohgas im Bereich von 137 °C und im Reingas von 131 °C berechnet. Damit liegt der Säuretaupunkt leicht oberhalb der vorliegenden Prozessgastemperatur, sodass die Säure kondensieren und in flüssiger Phase vorliegen kann.



**Bild 5-3** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage A; Verbundbetrieb

### 5.3.2 Ofenanlage B

In **Bild 5-4** ist schematisch die Prozessführung des Werkes B dargestellt. Das Rohgas verlässt den Wärmetauscher in zwei Strängen und wird vor der Einleitung in den Verdampfungskühler 1 vereint. Der Bypassstrang besitzt einen separaten Verdampfungskühler. Vor dem Verdampfungskühler 2 wird je nach Bedarf Kalkhydrat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingedüst. Nach Abkühlung des Bypassgases auf ca. 150 °C wird der Gasstrom in den Rohgasstrang nach dem Vorabscheidefilter und vor der zweiten Kalkhydrateindüsung eingeleitet. Für die Rohmehlmahlung stehen drei Mühlen zur Verfügung. Die Rohmühlen 1a und 1b werden nicht regelmäßig betrieben und nur in Ausnahmen eingesetzt.



**Bild 5-4** Abgasfließschema Ofenanlage B

Die Produktionskapazität der Rohmühle 2 ist ausreichend, um die benötigte Rohmehlmenge bereitzustellen. Während der durchgeführten Messkampagnen waren die Rohmühlen 1a und 1b außer Betrieb. Die Ofenanlage wird fast ausschließlich im Verbundbetrieb betrieben (vgl. **Tabelle 5–4**).

**Tabelle 5–4** Relevante Prozessdaten der Ofenanlage B

Betriebsart	Anteil der Betriebsart [%] <sup>1)</sup>	Volumenstrom im Reingas [Nm³/h]
Direktbetrieb	5	245000
Verbundbetrieb	95	250000

<sup>1)</sup> bezogen auf die Jahreslaufzeit

Der mit Rohmehl beladene Abgasstrom aus der Rohmühle wird bereits in dem Vorabscheidefilter zu einem großen Teil entstaubt. Ein Abgasvolumenstrom von ca. 40000 Nm³/h wird während des Verbundbetriebes stets an der Rohmühle und dem Vorabscheidefilter vorbeigeführt. Des Weiteren wird mit Hilfe einer Klappe der Volumenstrom zur Rohmühle geregelt.

**Tabelle 5–5** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

Betriebsweise/ Messkampagne/ Messstelle	SO <sub>3</sub> - Konzentration [mg/Nm³]	SO <sub>2</sub> - Konzentration [mg/Nm³]	Prozessgas- temperatur [°C]	Säure- taupunkt [°C]	Kalk- hydrat [kg/h]	Bypass betrieb
DB / 6/ Rohgas	27,0	321 <sup>1)</sup>	168	144	1.810	ja
DB / 7/ Rohgas	30,5	393 <sup>1)</sup>	164	154	1.800	ja
VB / 8 / Rohgas	5,4	306 <sup>1)</sup>	145	130	430	ja
VB / 9 / Rohgas	5,9	237 <sup>1)</sup>	137	132	0	ja
VB / 10 / Rohgas	8,3	193 <sup>1)</sup>	147	139	0	ja
VB / 11 / Reingas	3,4	287 <sup>1)</sup>	144	130	190	ja
VB / 12 / Reingas	4,1	99 <sup>1)</sup>	138	132	0	nein

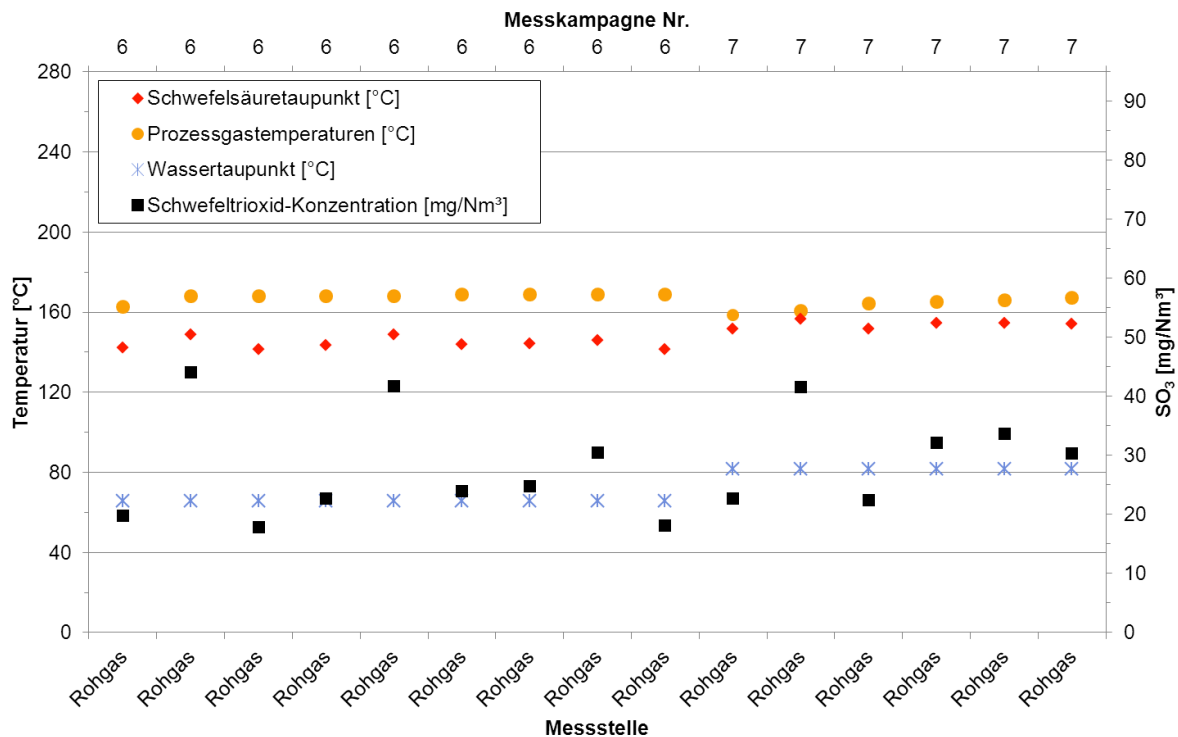
<sup>1)</sup> SO<sub>2</sub>-Konzentration kontinuierlich gemessen (Werksmessung am Kamin)

Nach der Vereinigung des Abgases aus dem Mahlprozess mit dem Bypassabgas wird nach Bedarf Kalkhydrat als sekundäre SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahme eingeblasen. Die Rohgasmessstelle befindet sich in ausreichendem Abstand hinter der Kalkhydrateindüsung, sodass die Messungen nicht beeinflusst wurden. Der im Rohgas suspendierte Staub, bestehend aus den Fraktionen Bypassstaub, Rohmehl, Staub vom Wärmetauscherturm sowie ggf. Ca(OH)<sub>2</sub>/CaSO<sub>4</sub>, wird abschließend im Hauptabgasfilter abgeschieden.

### Direktbetrieb

Die Anlage wird lediglich in sehr kurzen Zeitabschnitten im Direktbetrieb betrieben. Auf Grund des begrenzten Zeitrahmens wurden SO<sub>3</sub>-Messungen während des Direktbetriebes nur an der Messstelle „Rohgas“ durchgeführt. Wie bereits bei der Ofenanlage A ist auch hier eine große Streuung der gemessenen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen zu beobachten. Zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte wurden während der beiden Messkampagnen 6 und 7 ca. 1800 kg/h Kalkhydrat in den Rohgasstrom (nach Vereinigung des Bypassabgasstromes mit dem vom Vorabscheidefilter stammenden Abgasstrom) eingedüst. Es ist anzunehmen, dass mit dessen Hilfe sowohl die SO<sub>2</sub>- als auch SO<sub>3</sub>-Mengen reduziert wurden. Aufgrund hoher Ausgangskonzentrationen traten während der Messkampagnen am Kamin SO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 320 bzw. 390 mg/Nm³ auf. Die SO<sub>3</sub>-Konzentrationen waren im Rohgas mit 27 bzw.

33 mg/Nm<sup>3</sup> ebenfalls auf einem hohen Niveau (vgl. **Tabelle 5–5**). Während der Messkampagne 7 wurden im Vergleich zur 6. Kampagne wesentlich höhere Feuchtwerte gemessen. Dementsprechend sind die berechneten Schwefelsäuretaupunkte im Mittel höher. Jedoch ist die Prozessgastemperatur während beider Messkampagnen oberhalb der korrespondierenden Säuretaupunkte, sodass Kondensationen theoretisch ausgeschlossen werden können (vgl. **Bild 5–5**).

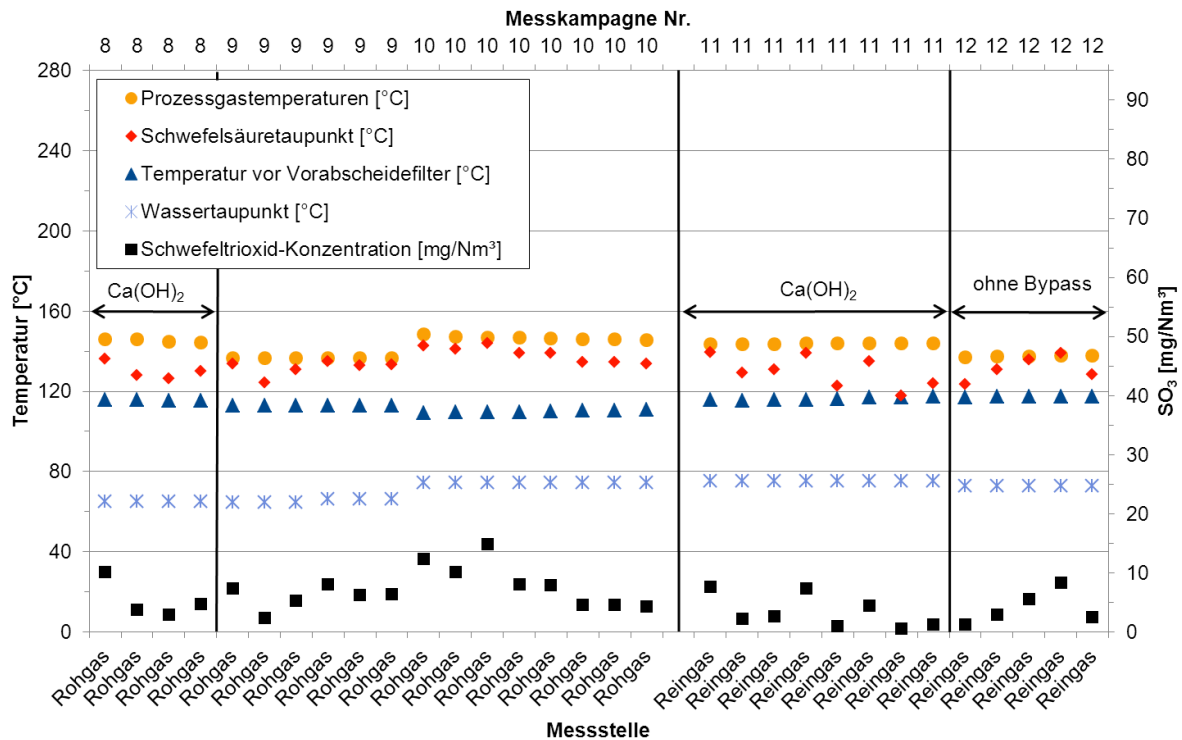


**Bild 5–5** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage B; Direktbetrieb

## Verbundbetrieb

Die SO<sub>3</sub>-Messwerte während des Verbundbetriebs sind wesentlich niedriger als im Direktbetrieb. Im Verbundbetrieb wird ein Großteil des Rohgases durch die Rohmühle geleitet. Während der Mahlung wird SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in Form von Calciumsulfid bzw. Anhydrit gebunden. Die Gastemperaturen nach der Mühle bzw. vor dem Vorabscheidefilter sind mit durchschnittlich 110 °C vergleichsweise niedrig (vgl. **Bild 5–6**). Die Berechnung des Säuretaupunktes aus den gemessenen Werten im Roh- bzw. Reingas ergeben stets höhere Säuretaupunkttemperaturen als die in diesem Bereich erfassten Gastemperaturen. Mit der Annahme, dass im Bereich des Rohmühlenausstrittes weit größere SO<sub>3</sub>-Mengen auftreten, sind dort auch höhere Taupunkttemperaturen als an der Rohgasmessstelle zu erwarten. Unabhängig davon, welche Taupunkttemperatur als Bezug genommen wird, liegen diese in allen Fällen deutlich oberhalb der Prozessgastemperaturen am Mühlenausstritt. Es ist somit anzunehmen, dass Schwefelsäure in diesem Bereich in kondensierter Form vorliegt. In diesem Fall kann die Säure die Oberflächen des Vorschaltfilters benetzen oder reagiert direkt mit dem vorhandenen Staub. So könnte das SO<sub>3</sub> bereits vor der eigentlichen Messstelle „Rohgas“ nahezu vollständig neutralisiert werden und die beobachteten SO<sub>3</sub>-Mengen an der Messstelle „Rohgas“ würden hauptsächlich aus dem Abgasstrom stammen, der an der Mühle vorbeigeführt wird.

Im Rohgas sind die  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen mit 5 bis 8  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  um ein Zweifaches höher als im Reingas (vgl. **Tabelle 5–5**). Der Differenzbetrag ergibt sich daraus, dass während des Durchströmens des Hauptabgasfilters  $\text{SO}_3$  vom im Abgas suspendierten Staub absorbiert wird oder an vergleichsweise kalten Oberflächen im Aggregat kondensiert. Auf Grund der hohen Prozessfeuchte liegt der Säuretaupunkt bei Temperaturen zwischen 130 und 139 °C. Gleichzeitig sind die Prozessgastemperaturen im Vergleich zum Direktbetrieb um 20 °C abgesunken, sodass in manchen Fällen zwischen den Prozessgas- und Säuretaupunkttemperaturen lediglich eine Differenz von wenigen Grad besteht.



**Bild 5–6** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage B; Verbundbetrieb

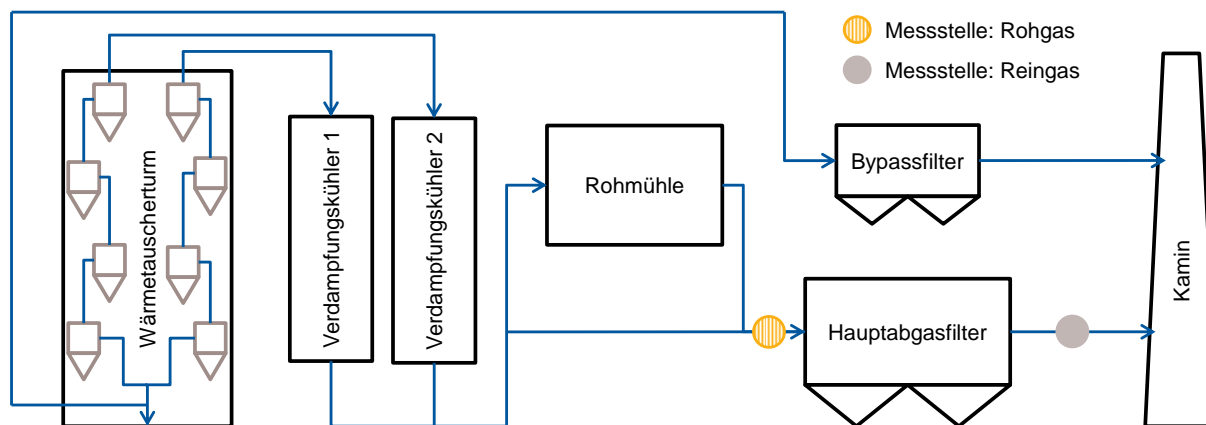
Der Betrieb des Bypasses hat einen wesentlichen Einfluss auf das  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsniveau im Abgas. Sobald der Bypass außer Betrieb ist, sinkt die  $\text{SO}_2$ -Konzentration am Kamin (vgl. **Tabelle 5–5**). Die gemessenen  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen im Reingas während des Betriebes ohne Bypass zeigen aber keine wesentlichen Unterschiede zu den Messungen mit Bypassbetrieb auf. Dies weist darauf hin, dass aus dem Bypassabgasstrom keine nennenswerten  $\text{SO}_3$ -Mengen stammen.

Die Kalkhydrateindüsung ist bezüglich der  $\text{SO}_2$ -Einbindung im Rohgas sehr effektiv. Gleichzeitig wird auch ein Teil des  $\text{SO}_3$  im Abgas reduziert. Während des Verbundbetriebes werden viel geringere Mengen an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eingedüst als im Direktbetrieb. Zeitweise wird die Reduktionsmaßnahme nicht benötigt. Das  $\text{SO}_3$ -Reduktionspotential des Kalkhydrates lässt sich aus den Beobachtungen der Messungen lediglich qualitativ ableiten. Aus dem Vergleich der Messkampagne 8 mit den Kampagnen 9 und 10 lässt sich eine gewisse Minderungswirkung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  an der  $\text{SO}_3$ -Konzentration ablesen. Während der Kampagne 8 sind wesentlich höhere  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen gemessen worden, sodass 490  $\text{kg}/\text{h}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eingedüst werden mussten. Obwohl nicht eindeutig geklärt werden kann, ob die  $\text{SO}_2$ -Mengen aus dem Bypassstrang oder vom Wärmetauscher stammen, ist die gemessene  $\text{SO}_3$ -Konzentration während der

Messkampagne 8 geringer als bei den Messkampagnen 9 und 10. Dies weist auf eine  $\text{SO}_3$ -Verminderung hin.

### 5.3.3 Ofenanlage C

Bei der Ofenanlage C (vgl. **Bild 5–7**) wird jeder der beiden Rohgasstränge in parallel geschalteten Verdampfungskühlern konditioniert. Nach der Zusammenführung der beiden Gasströme werden diese je nach Betriebsweise zur Rohmühle bzw. an dieser vorbei geleitet.



**Bild 5–7** Abgasfließschema Ofenanlage C

**Tabelle 5–6** Relevante Prozessdaten der Ofenanlage C

Betriebsart	Anteil der Betriebsart [%] <sup>1)</sup>	Volumenstrom im Reingas [Nm³/h]
Direktbetrieb	15	270000
Verbundbetrieb	85	360000

<sup>1)</sup> bezogen auf die Jahreslaufzeit

Die Abscheidung des produzierten Rohmehles und des Rohgasstaubes erfolgt im Hauptabgasfilter. Das gereinigte Abgas wird in den Kamin eingeleitet und dort emittiert. Das Bypassgas wird mit Hilfe von Umgebungsluft gekühlt und in dem Bypassfilter entstaubt. Das gereinigte Bypassgas wird auch direkt dem Kamin (separater Einleitungspunkt am Kamin) zugeführt. Die bei den Messungen genutzte Messstelle im Reingas befindet sich vor der Zusammenführung beider Gasströme (vgl. **Bild 5–7**).

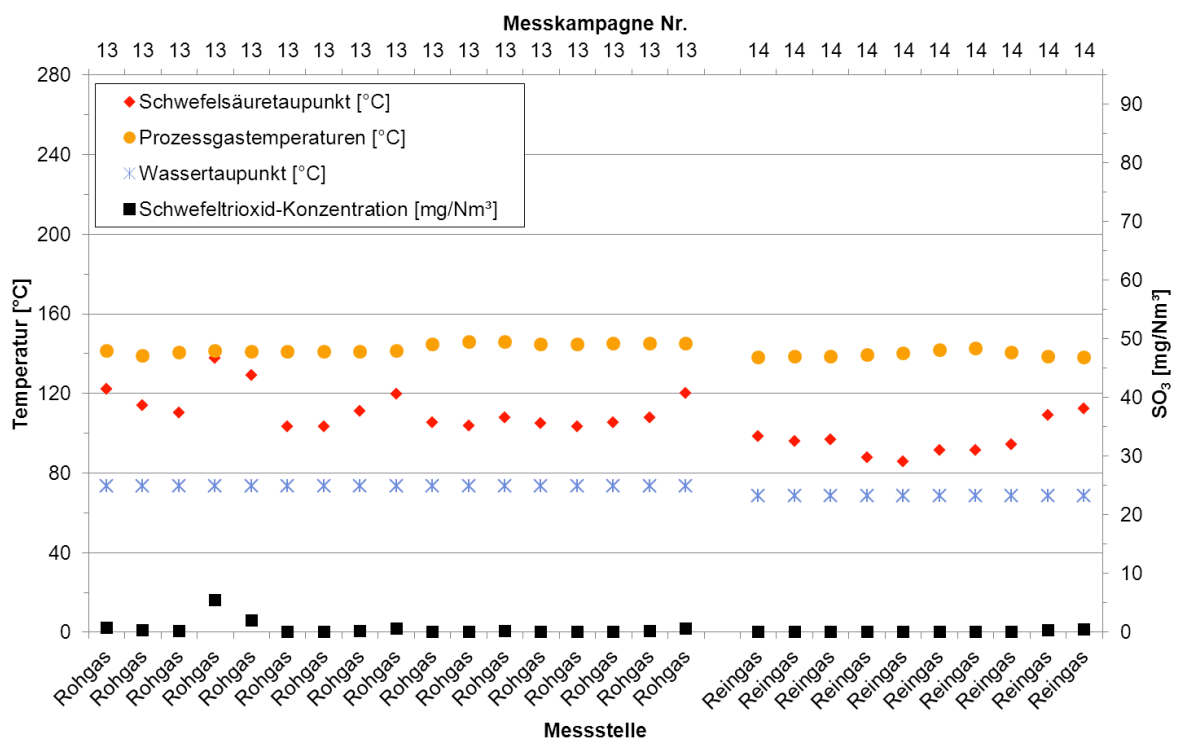
**Tabelle 5–7** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

Betriebsweise/ Messkampagne/ Messstelle	$\text{SO}_3$ - Konzentration [mg/Nm³]	$\text{SO}_2$ - Konzentration [mg/Nm³]	Prozessgastemperatur [°C]	Säuretaupunkt [°C]
DB / 13 / Rohgas	0,6	1,3 <sup>1)</sup>	142	112
DB / 14 / Reingas	0,1	9,7 <sup>2)</sup>	140	96
VB / 15 / Rohgas	0,6	0,3 <sup>1)</sup>	82	107
VB / 16 / Reingas	0,1	2,3 <sup>2)</sup>	81	90

<sup>1)</sup>  $\text{SO}_2$  nasschemisch gemessen; <sup>2)</sup>  $\text{SO}_2$  kontinuierlich gemessen

## Direktbetrieb

In der lokalen Kalksteinlagerstätte sind lediglich geringe Konzentrationen an leichtflüchtigen Schwefelverbindungen vorzufinden. Dies wurde durch chemische Analysen an Rohmehlen verifiziert. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Abgas sind sehr gering (vgl. **Tabelle 5–1**), was auch nur niedrige  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen erwarten ließ. Die durchgeführten Messungen im Direktbetrieb haben diese Vermutungen bestätigt. Nahezu alle  $\text{SO}_3$ -Messwerte liegen außerhalb des definierten Geltungsbereiches der Gleichung 2–11. Die aus den Messungen errechneten Säuretaupunkte (eher hypothetische Werte) liegen in allen Fällen deutlich unterhalb der gemessenen Prozessgastemperaturen. Somit muss nicht mit der Kondensation von Säuren gerechnet werden, falls diese im Abgas vorliegen.

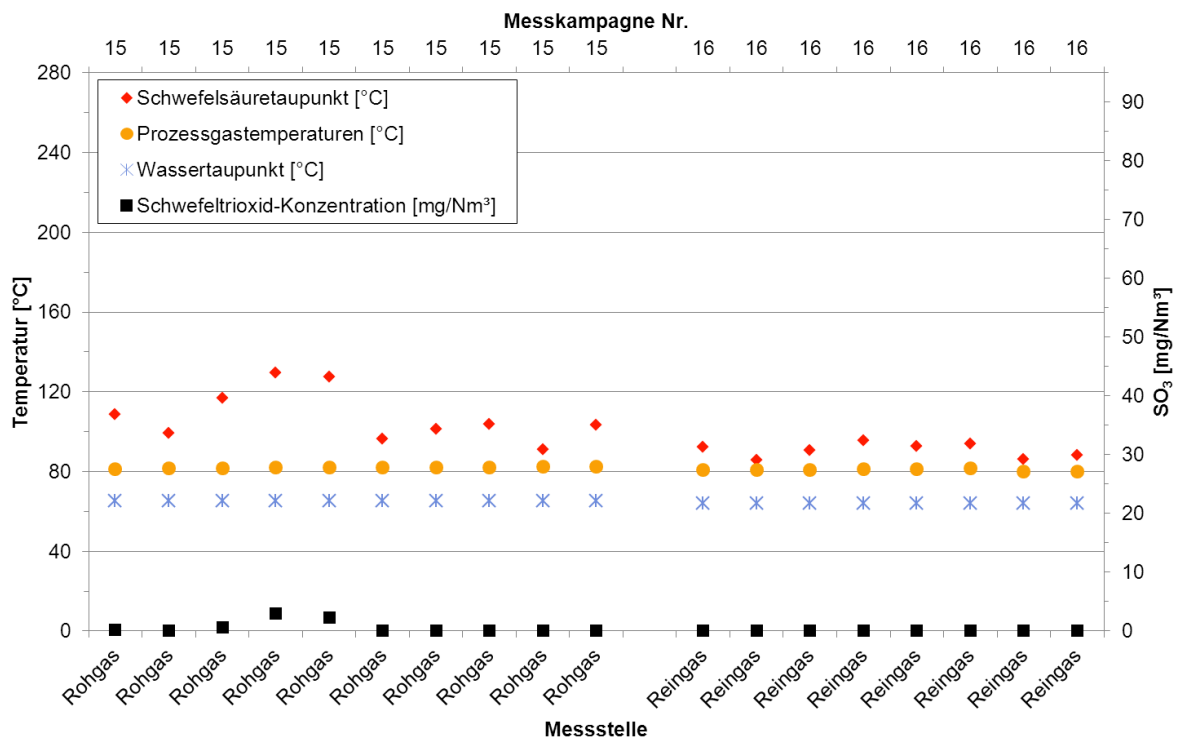


**Bild 5–8** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage C; Direktbetrieb

## Verbundbetrieb

Lediglich zwei Messwerte der Messkampagne 15 liegen im Geltungsbereich der Gleichung 2–11. Die übrigen gemessenen  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen im Verbundbetrieb sind niedriger und werden als qualitative Werte in die Auswertung mit eingebunden. Die in **Bild 5–9** aufgetragenen Säuretaupunkte stellen fast ausschließlich hypothetische Werte dar. Aber die sehr niedrigen Prozessgastemperaturen zeigen auch auf, dass, sobald relevante  $\text{SO}_3$ -Mengen auftreten würden, diese bei den vorherrschenden Bedingungen als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kondensierter und dissoziierter Form vorliegen dürften. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Temperaturdifferenz des Prozessgases zum Wassertaupunkt in manchen Fällen weniger als 10 °C beträgt. Bei Betriebsschwankungen oder -störungen besteht die Gefahr, dass die Prozessfeuchte auskondensiert und somit die Möglichkeit der Bildung von schwefliger und salpetriger Säure gegeben ist.

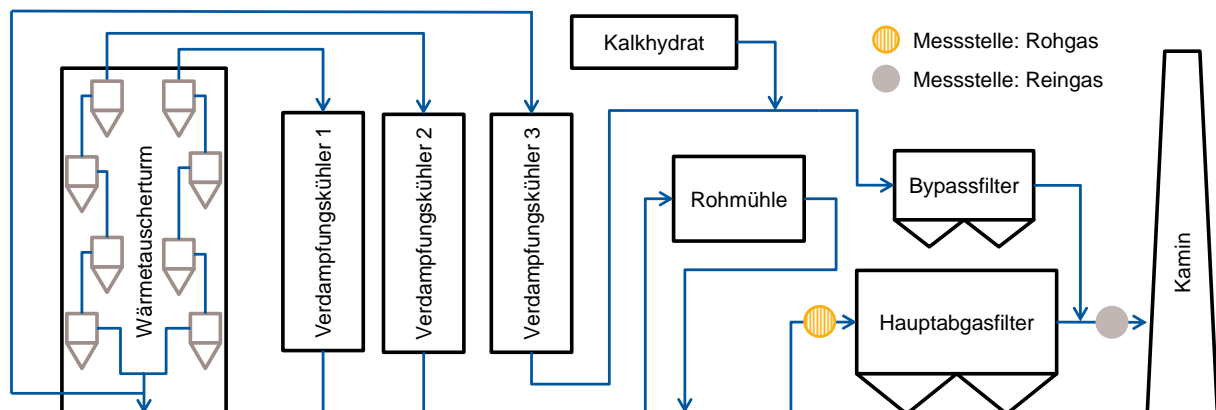




**Bild 5-9** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage C; Verbundbetrieb

### 5.3.4 Ofenanlage D

Den Wärmetauscherturm verlassen zwei Rohgasstränge, deren Gasvolumenströme in zwei Verdampfungskühlern konditioniert werden (vgl. Bild 5-10). Nach der Zusammenführung wird der Abgasstrom je nach Betriebseinstellung zur Rohmühle oder direkt zum Hauptabgasfilter geführt. Das Bypassgas der Ofenanlage wird in dem gesonderten Verdampfungskühler 3 abgekühlt und in dem Bypassfilter gereinigt.



**Bild 5-10** Abgasfließschema Ofenanlage D

Der im Hauptabgasfilter entstaubte Rohgasstrom wird vor der Einleitung in den Kamin mit dem bereits gereinigten Bypassabgas zusammengeführt. An der Messstelle „Reingas“ wurde die Mischung beider Abgasströme beprobt. Die Minderung der  $\text{SO}_2$ -Emissionen erfolgt durch Zugabe von Kalkhydrat zum Rohmehl und zum Bypassrohgaskanal.

**Tabelle 5–8** Relevante Prozessdaten der Ofenanlage D

Betriebsart	Anteil der Betriebsart [%] <sup>1)</sup>	Volumenstrom im Reingas [Nm <sup>3</sup> /h]	Kalkhydrateindüsung im Bypass [kg/h]
Direktbetrieb	12	388500	460
Verbundbetrieb	88	407000	295

<sup>1)</sup> bezogen auf die Jahreslaufzeit

Das Ca(OH)<sub>2</sub> reagiert mit dem im Abgas enthaltenen SO<sub>2</sub> zu Calciumsulfit (CaSO<sub>3</sub>·½H<sub>2</sub>O bzw. CaSO<sub>3</sub>·1H<sub>2</sub>O). In den vorherrschenden Bedingungen im Niedertemperaturbereich des Abgasweges kann das Calciumsulfit zu einem gewissen Teil weiter zu Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) weiterreagieren. Je nach Ort der Reaktion im Brennprozess werden die Schwefelverbindungen direkt im Brenngut wieder eingebunden oder dem Ofenmehl als Teil der retikulierten Filterstäube zugegeben.

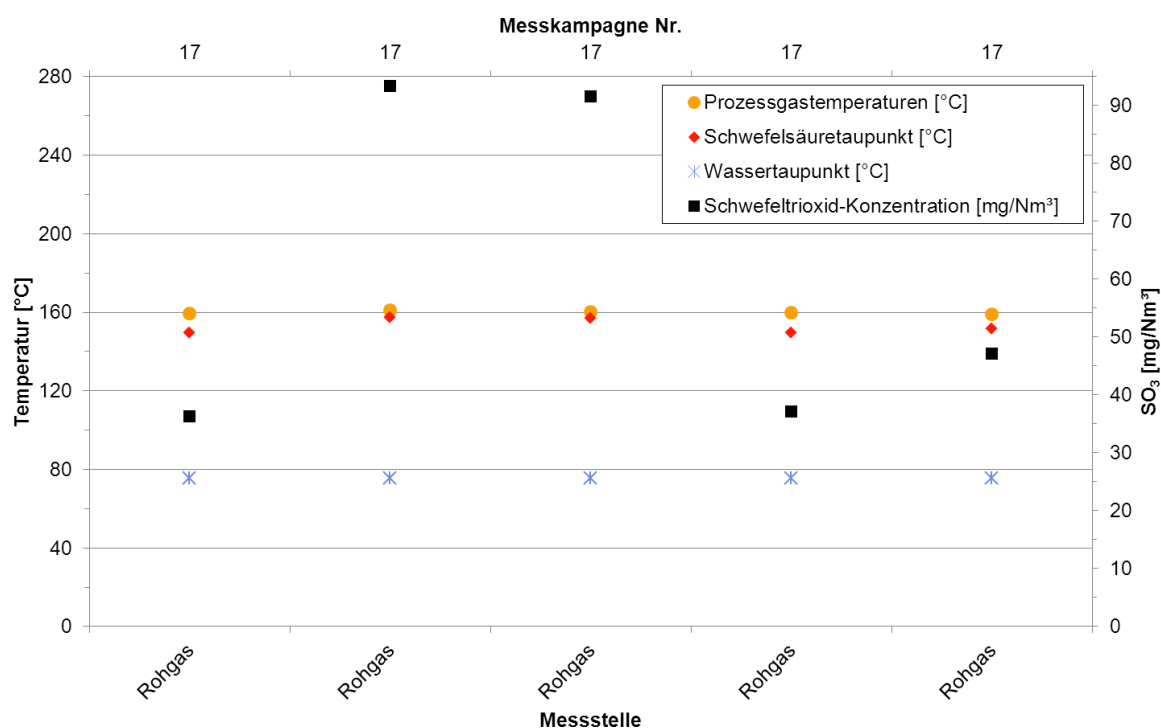
**Tabelle 5–9** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

Betriebsweise/ Messkampagne/ Messstelle	SO <sub>3</sub> -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	SO <sub>2</sub> -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Prozessgas- temperatur [°C]	Säure- taupunkt [°C]
DB / 17 / Rohgas	61,1	375 <sup>1)</sup>	160	153
VB / 18 / Rohgas	12,1	365 <sup>1)</sup>	91	136
VB / 19 / Reingas	2,2	323 <sup>1)</sup>	99	106

<sup>1)</sup> SO<sub>2</sub> kontinuierlich gemessen (Werksmessung am Kamin)

## Direktbetrieb

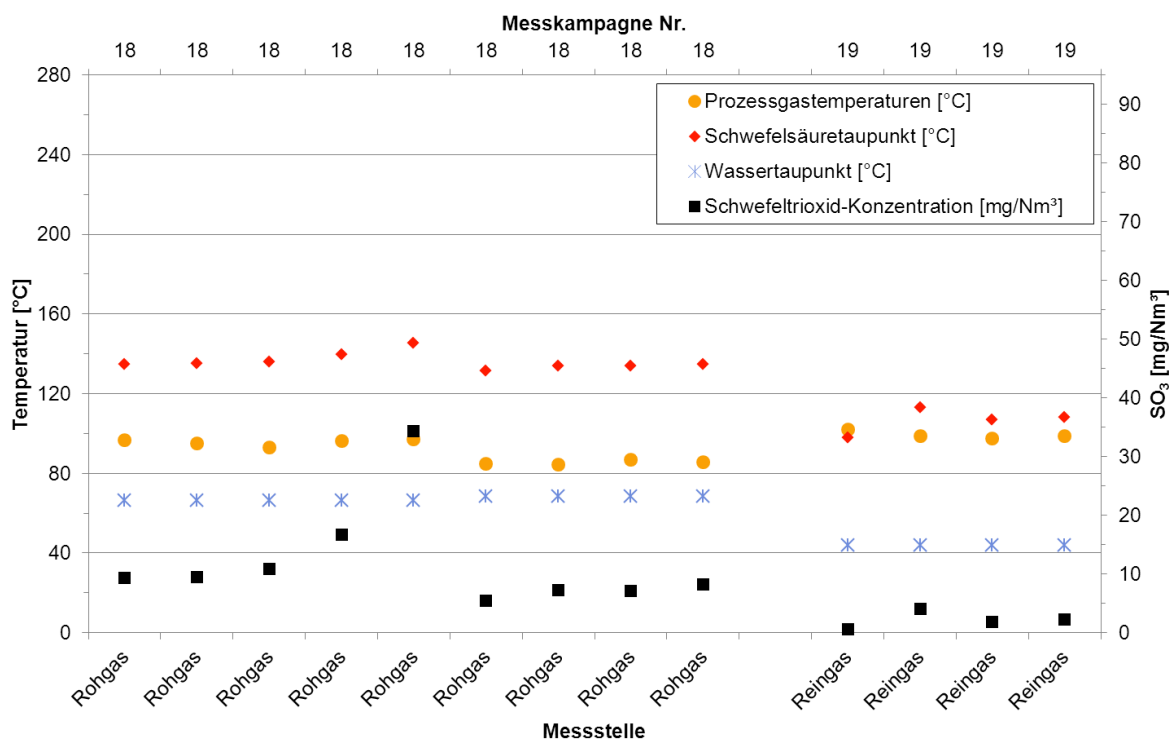
Auf Grund der begrenzten Zeit für die Messkampagne wurden im Direktbetrieb Messungen nur an der Messstelle Rohgas durchgeführt. Die gemessenen SO<sub>3</sub>-Konzentrationen von > 90 mg/Nm<sup>3</sup> sind die höchsten Werte aller durchgeführten Messungen (vgl. Bild 5–11).

**Bild 5–11** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage D; Direktbetrieb

Beim Direktbetrieb sind zwischen den erfassten Einzelwerten hohe Schwankungen zu verzeichnen. Differenzen von bis zu 50 mg/Nm<sup>3</sup> wurden beobachtet. In Verbindung mit der ebenfalls hohen Prozessfeuchte ergeben sich Säuretaupunkte von bis zu 157 °C. Diese erreichen nahezu die im Rohgas gemessene Prozessgastemperatur von 160 °C.

## Verbundbetrieb

Im Verbundbetrieb sind wegen der Mahltrocknung die gemessenen Prozessgastemperaturen im Rohgas mit durchschnittlich 90 °C wesentlich niedriger als im Direktbetrieb. Die berechneten Säuretaupunkte im Rohgas liegen im Mittel mit 136 °C deutlich über den Prozessgastemperaturen. Die Schwefelsäure liegt bei diesen Bedingungen im Abgas vollständig in kondensierter Form vor und kann entweder die Wandungen der Aggregate belegen oder mit dem suspendierten Staub reagieren. Durch die Einleitung des Bypassgases steigt die Mischgastemperatur im Reingas auf ein Niveau von ca. 100 °C. Auch in diesem Fall befindet sich die Säuretaupunkttemperatur meist oberhalb der gemessenen Prozessgastemperatur. Die SO<sub>3</sub>-Konzentrationen nehmen auf dem Weg von der Rohmühle bis zur Messstelle im Kamin stark ab. Die Schwefelsäure liegt in diesem Bereich bereits in kondensierter Form vor und kann mit den verschiedenen gasförmigen und festen Komponenten des Abgasstroms sowie den metallischen Teilen der Aggregate reagieren. Die Zuführung der Bypassgase führt zu keiner wesentlichen Erhöhungen der SO<sub>3</sub>-Werte. Dies deckt sich mit den Beobachtungen der durchgeführten Messungen in der Ofenanlage B. Dadurch wird die Vermutung gestützt, dass im Bypass keine wesentlichen Mengen SO<sub>3</sub> generiert werden.

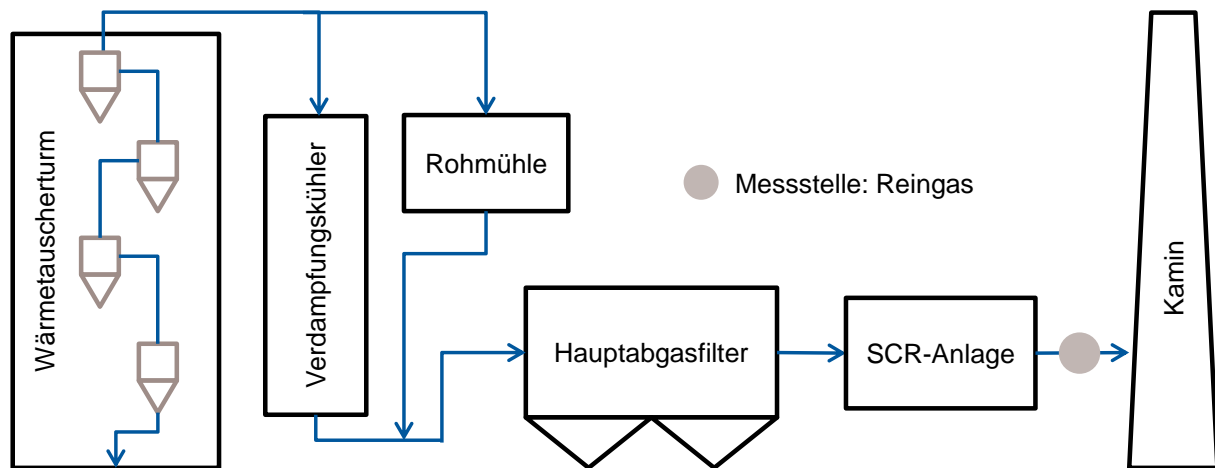


**Bild 5–12** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage D; Verbundbetrieb

### 5.3.5 Ofenanlage E

Der Rohgasstrom wird je nach Betriebsweise nach dem Verlassen des Wärmetauscherturms entweder zum Verdampfungskühler oder direkt zur Rohmühle geleitet (vgl. **Bild 5–13**). Vor

dem Hauptabgasfilter werden beide gasführenden Strecken wieder vereinigt. Auf der Reingasseite ist zur sekundären  $\text{NO}_x$ -Minderungsmaßnahme eine SCR-Anlage (vgl. Kapitel 2.3.2) installiert. Für die effektive Arbeitsweise der Katalysatoren der SCR-Anlage und die Vermeidung der Ammoniumhydrogensulfatbildung (führt zu unerwünschten Ablagerungen) muss das Reingas vor SCR ein Temperaturniveau von ca. 250 °C besitzen. Bei dieser Temperatur werden die katalytisch wirkenden Verbindungen aktiviert und die  $\text{DeNO}_x$ -Reaktion kann ablaufen.



**Bild 5–13** Abgasfließschema Ofenanlage E

**Tabelle 5–10** Relevante Prozessdaten der Ofenanlage E

Betriebsart	Anteil der Betriebsart [%] <sup>1)</sup>	Volumenstrom im Reingas [Nm <sup>3</sup> /h]
Direktbetrieb	15	245000
Verbundbetrieb	85	270000

<sup>1)</sup> bezogen auf die Jahreslaufzeit

Nach der Rohmahlung besitzt das Gas eine zu geringe Temperatur als für die  $\text{DeNO}_x$ -Reaktion benötigt wird, sodass dem Reingas die zusätzlich benötigte Wärmemenge mit Hilfe von Wärmetauschern, befindlich vor dem Katalysatorblock, zugeführt werden muss. Die nötige Wärme wird durch einen Gas-Gas-Wärmetauscher bereitgestellt. Die Gradigkeit dieses Wärmetauschers wird durch Wärmeträgeröl gedeckt, der Wärme von der Klinkerkühlerabluft auf das Abgas überträgt. Nach der Konditionierung des Reingases in der SCR-Anlage wird dieses über den Kamin emittiert. Die Messstelle „Reingas“ befindet sich direkt nach der SCR-Anlage. Auf Grund der lokalen Bedingungen konnte keine adäquate Rohgasmessstelle eingerichtet werden.

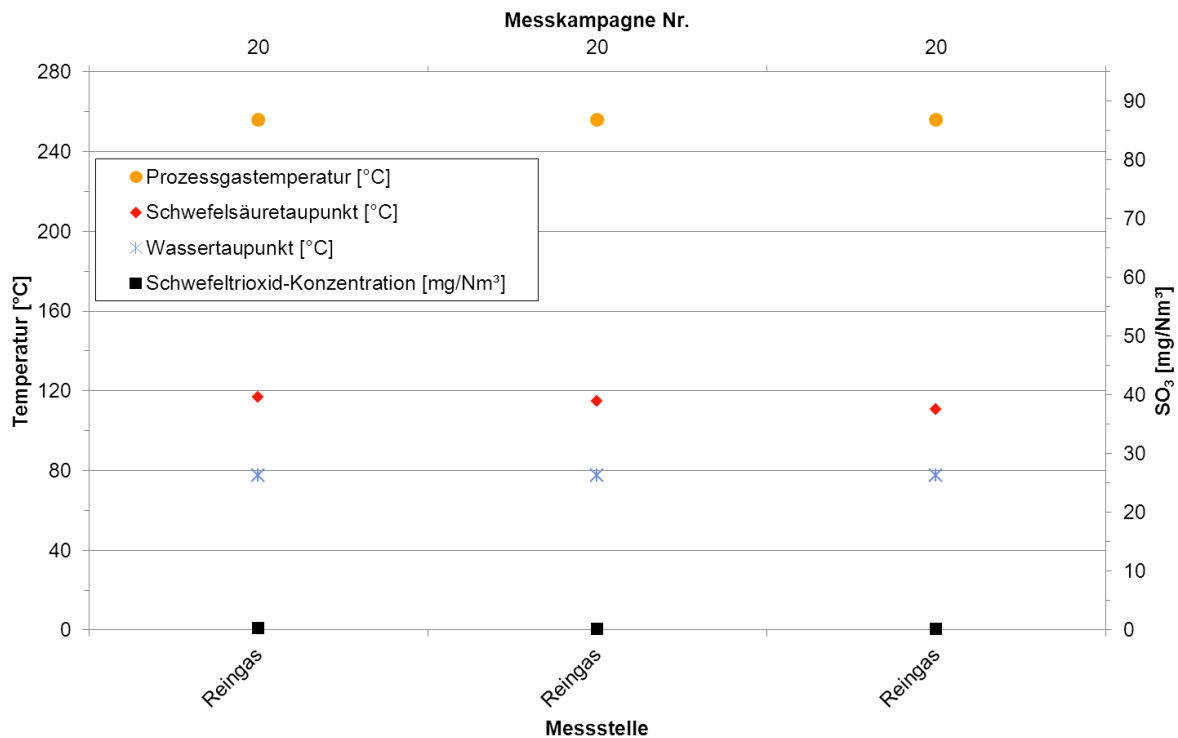
**Tabelle 5–11** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

Betriebsweise/ Messkampagne/ Messstelle	$\text{SO}_3$ -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{SO}_2$ -Konzentration [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Prozessgas- temperatur [°C]	Säure- taupunkt [°C]
DB / 20 / Reingas	0,3	90 <sup>1)</sup>	256	114
VB / 21 / Reingas	0,3	50 <sup>1)</sup>	256	111

<sup>1)</sup>  $\text{SO}_2$  kontinuierlich gemessen (Werksmessung vor SCR-Anlage)

## Direktbetrieb

Alle gemessenen  $\text{SO}_3$ -Werte liegen außerhalb des Geltungsbereiches der Gleichung 2–11 (vgl. **Bild 5–14**). Dementsprechend sind die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen als hypothetische Werte anzusehen. Aus den Messungen ergibt sich im Mittel ein Säuretaupunkt von  $114^\circ\text{C}$ . Obwohl vor der Messstelle ein Katalysator mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Dotierung eingebaut ist, werden keine relevanten Mengen  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  konvertiert.

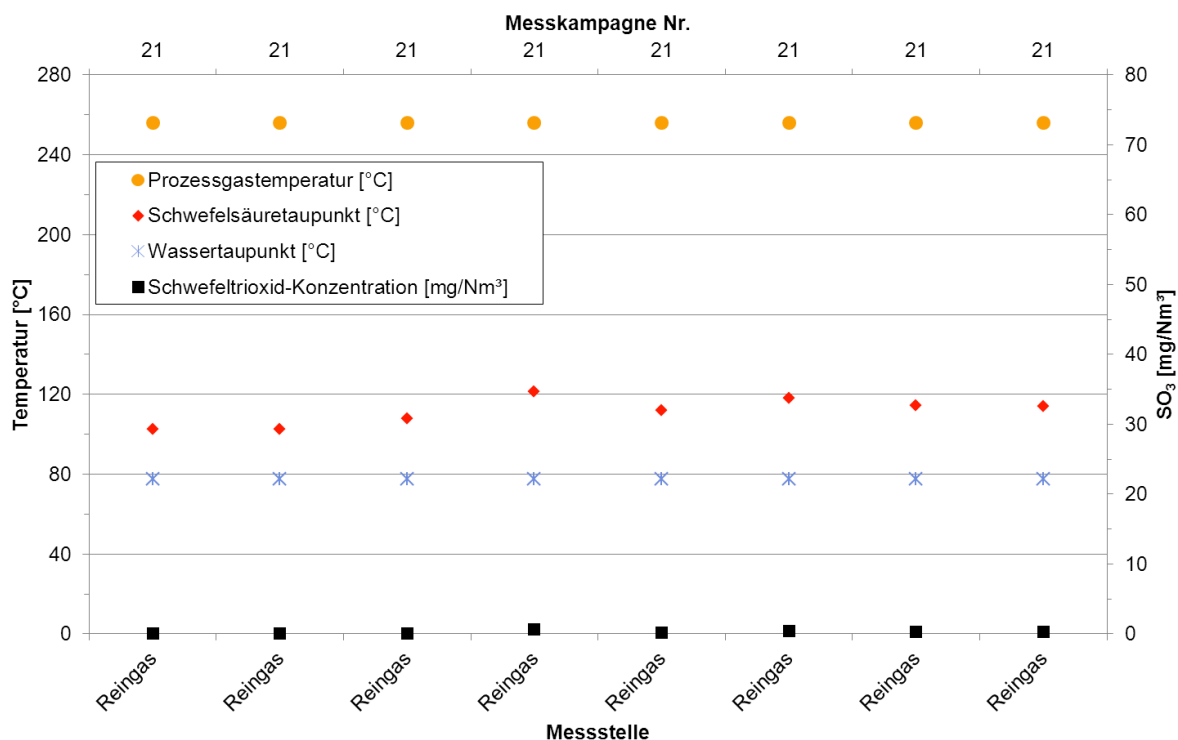


**Bild 5–14** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage E, Direktbetrieb

Ein wesentlicher Grund ist, dass der eingesetzte Katalysator speziell für niedrige  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konvertierungsraten ausgelegt ist. Des Weiteren ist das Ausgangsniveau von  $\text{SO}_2$  im Rohgas bereits sehr niedrig (vgl. **Tabelle 5–1**).

## Verbundbetrieb

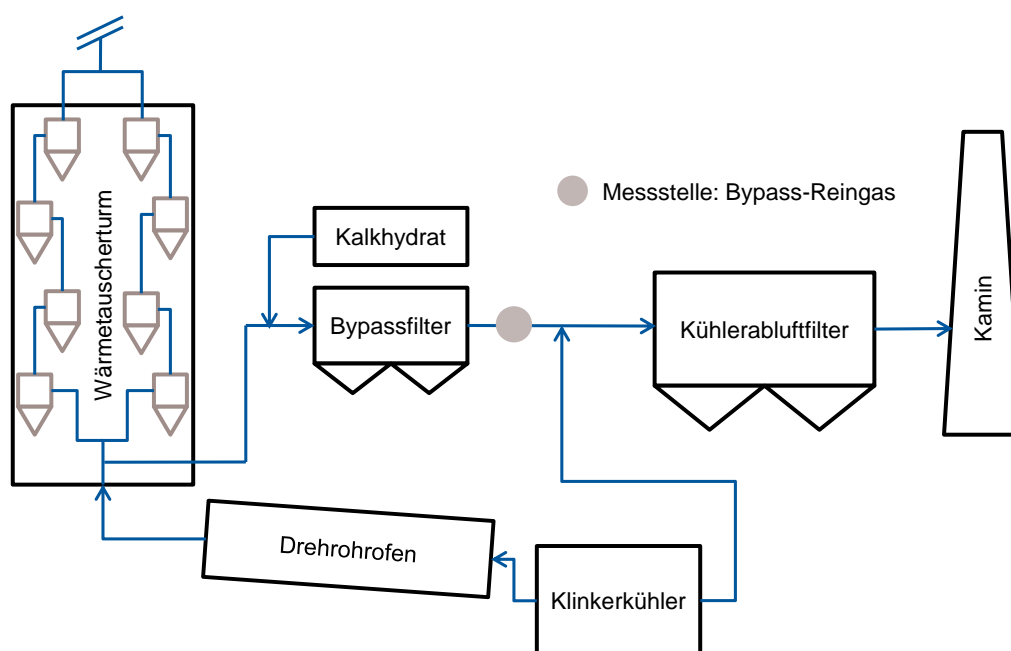
Auch während des Verbundbetriebs wurden lediglich sehr niedrige  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen gemessen. Die hypothetischen Säuretaupunkttemperaturen liegen im Mittel bei  $111^\circ\text{C}$  (vgl. **Tabelle 5–11**). Aufgrund des vorgeschalteten Wärmetauschers ist die Abgastemperatur auf demselben Niveau wie im Direktbetrieb. Die Säuretaupunkte bewegen sich deutlich unterhalb der Prozessgastemperaturen (vgl. **Bild 5–15**), sodass an dieser Stelle keine Kondensation von Säure zu erwarten ist.



**Bild 5–15** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage E, Verbundbetrieb

### 5.3.6 Ofenanlage F

Die Zielsetzung und Vorgehensweise der Messungen in der Ofenanlage F weichen von den vorherigen Messkampagnen ab. In diesem Fall soll gezielt ein Bypassgas auf  $\text{SO}_3$  untersucht werden. Die Untersuchungen sollen ergänzende Erkenntnisse zu den bereits gewonnenen Beobachtungen der Messungen aus den Ofenanlagen B und D erbringen. Die Messungen sollen dazu beitragen, den Ort der relevanten  $\text{SO}_3$ -Genese in einer Drehofenanlage zu definieren. Daher werden in diesem Fall lediglich Messungen im Bypassabgas (reingasseitig) durchgeführt. Die Prozessführung des relevanten Anlagenabschnittes ist in **Bild 5–16** dargestellt. Am Ofeneinlauf wird ein Teil des Ofenabgases über einen Bypass abgezogen. In Abhängigkeit der Schwefel- und Chlorkonzentration im Heißmehl und den eingesetzten Brennstoffen werden mit dem Bypass bis zu 15 % des Ofenabgases entnommen. Das Gas wird kurz nach dem Abzugspunkt in einer Quenchkammer auf ca. 400 °C und anschließend in einem Verdampfungskühler auf eine Temperatur von 230 °C abgekühlt. Zur  $\text{SO}_2$ -Reduktion wird Kalkhydrat eingeblasen. In dem Bypassfilter wird der Bypassstaub nahezu vollständig abgeschieden. Der Bypassstrom wird anschließend mit der überschüssigen Kühlerabluft zusammengeführt und gemeinsam in den Kühlerabluftfilter geleitet. Das gereinigte Gas wird abschließend in einem separaten Kamin emittiert.



**Bild 5–16** Abgasfl  schema Ofenanlage F

Die durchgeführten Messungen haben im Mittel  $\text{SO}_3$ -Werte in einem Bereich von  $1 \text{ mg/Nm}^3$  ergeben (vgl. **Tabelle 5–12**). Die Konzentrationen liegen außerhalb des definierten Geltungsbeereiches der Gleichung 2-11. Aus diesem Grund können die berechneten Säuretaupunkte (vgl. Bild 5–17) lediglich als hypothetische Werte angesehen werden. Die ermittelten Taupunkte bewegen sich in einem Bereich von  $77 \text{ }^\circ\text{C}$ , sodass bei der vorliegenden Prozessgastemperatur keine Schwefelsäure kondensieren könnte.

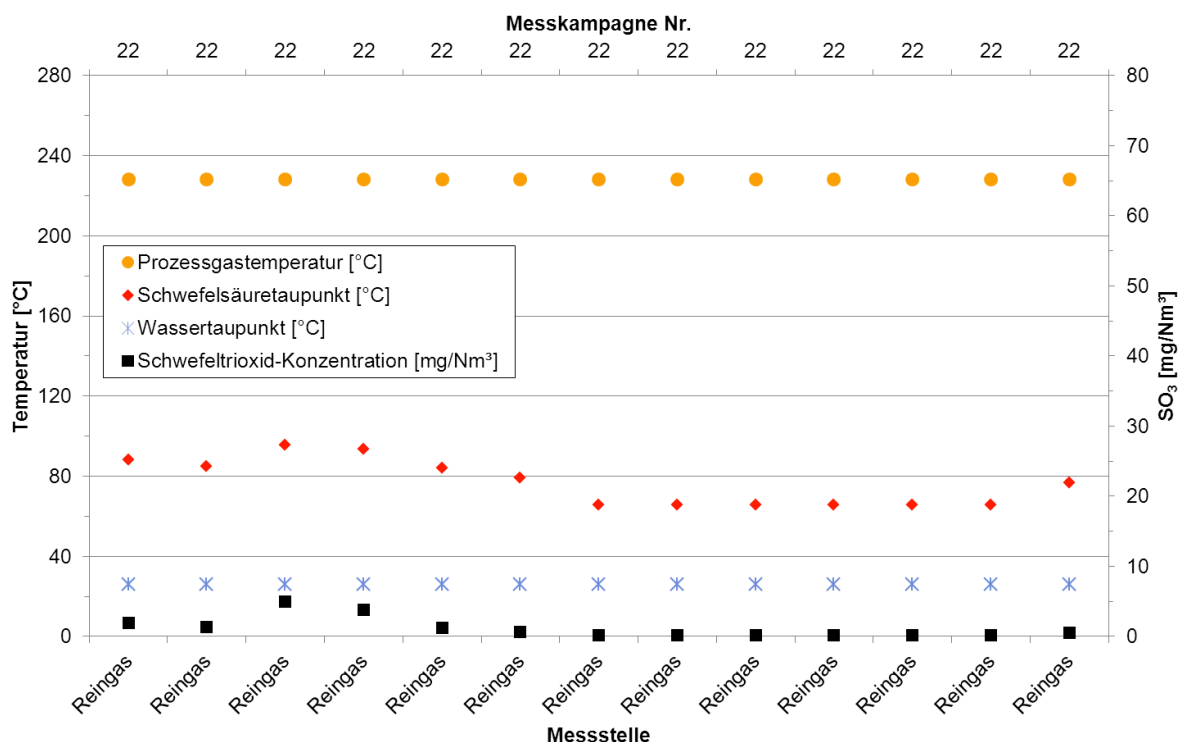
**Tabelle 5–12** Mittelwerte der für die Auswertung relevanten Messwerte

Messkampagne/ Messstelle	$\text{SO}_3$ - Konzentration [ $\text{mg/Nm}^3$ ]	$\text{SO}_2$ - Konzentration [ $\text{mg/Nm}^3$ ]	Prozessgastemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Säuretaupunkt [ $^\circ\text{C}$ ]
22 / Bypass-Reingas	1,2	1000 <sup>1)</sup>	228	77

<sup>1)</sup>  $\text{SO}_2$  kontinuierlich gemessen (Werksmessung „vor Bypassfilter“)

Das in der Hauptflamme generierte  $\text{SO}_3$  stellt die einzige potentielle Quelle von  $\text{SO}_3$  im Bypassgas dar. Jedoch ist die absolute Menge  $\text{SO}_3$ , die den Bypass erreicht, zum einen davon abhängig, wieviel  $\text{SO}_3$  in Summe gebildet wird und wie viel  $\text{SO}_3$  durch die gleichzeitig ablaufende Dissoziationsreaktion wieder zersetzt wird bzw.   ber andere chemische Reaktionen gebunden wird. Weiterhin ist auf Grund der hohen Kinetik der Dissoziationsreaktion davon auszugehen, dass sich nahezu die gesamte Menge des gebildeten  $\text{SO}_3$  bereits während des Durchströmens des Drehrohrf  hrens zersetzt. Vor dem Bypassfilter wurden  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von durchschnittlich  $1000 \text{ mg/Nm}^3$  gemessen. Zum Zeitpunkt der Messungen wurde zur  $\text{SO}_2$ -Reduktion die maximale Menge Kalkhydrat eingedüst, um die geforderten Emissionsgrenzwerte einhalten zu können. Diese Maßnahme bewirkt, dass reingasseitig des Bypassfilters  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von  $350 \text{ mg/Nm}^3$  gemessen wurden. Durch die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Eindüsung wurde gleichzeitig auch potentiell vorhandenes  $\text{SO}_3$  gemindert und somit die bereits niedrigen zu erwarteten  $\text{SO}_3$ -Mengen zusätzlich reduziert. Auf Grund der angeführten Punkte und auf Basis der Messergebnisse ist anzunehmen, dass nur sehr geringe Mengen  $\text{SO}_3$  im Gasstrom

auftreten bzw. generiert wurden. Daher dürfte davon auszugehen sein, dass diese Mengen für potentielle Kondensationen von relevanten Schwefelsäuremengen vernachlässigbar sind.

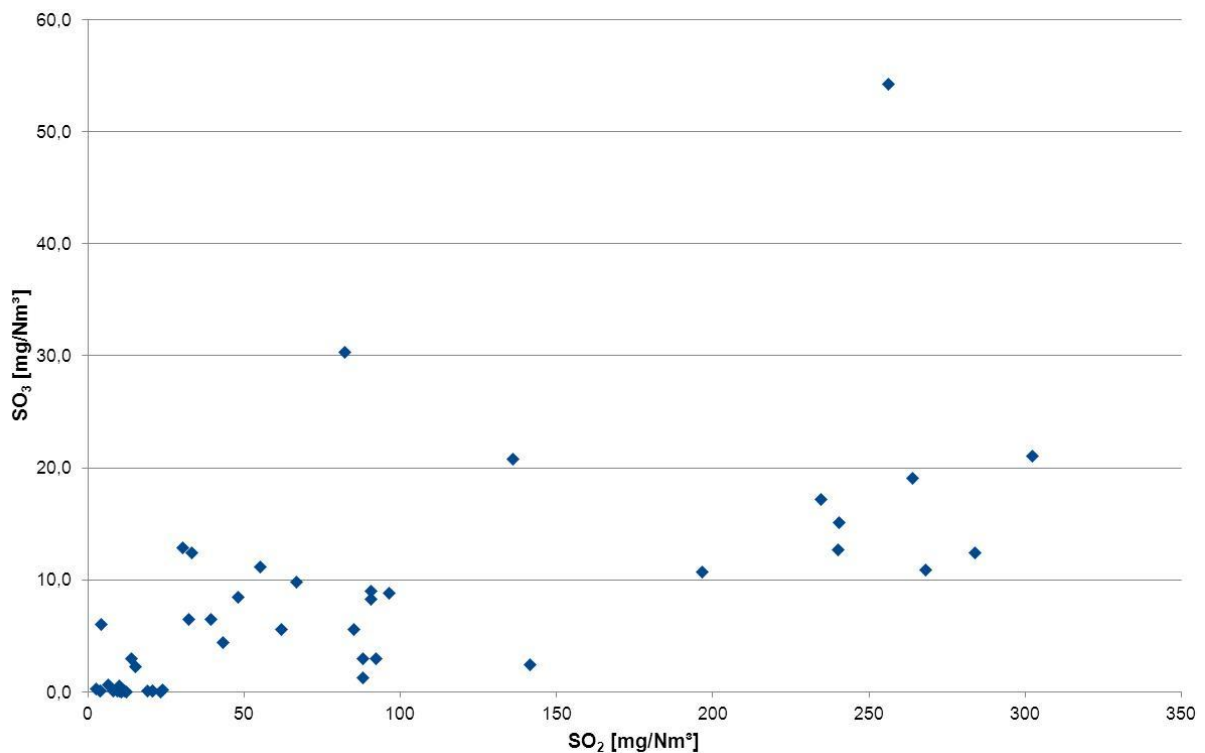


**Bild 5–17** Grafische Auswertung der Messungen an der Ofenanlage F im Reingas des Bypasses

## 5.4 Zusammenfassung der Betriebsversuchsergebnisse

Mit den durchgeführten Messungen konnte gezeigt werden, dass im Abgasweg von Drehofenanlagen der Zementindustrie  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter bestimmten Voraussetzungen in signifikanten Mengen auftreten können. Bei dem Vergleich der Messergebnisse von unterschiedlichen Anlagen wird deutlich, dass ein Zusammenhang zwischen den jeweils auftretenden  $\text{SO}_2$ - und  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen zu beobachten ist. Die Ofenanlagen A, B und D weisen teilweise sehr hohe  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Rohgas auf. Diese werden durch die Zersetzung der geogenen leichtflüchtigen Schwefelverbindungen in den obersten Zyklonstufen hervorgerufen. Gleichzeitig wurden im Abgas bei diesen Anlagen hohe  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen gemessen. Im Gegensatz dazu konnten bei den Ofenanlagen C und E, welche geringe bzw. fast keine  $\text{SO}_2$ -Emissionen aufweisen, nahezu keine  $\text{SO}_3$ -Mengen nachgewiesen werden. Dies führt zu dem Schluss, dass ein Teil des im Abgas anwesenden geogenen  $\text{SO}_2$  über heterogenkatalytische Reaktionsprozesse zu  $\text{SO}_3$  umgewandelt wird. **Bild 5–18** verdeutlicht diesen Zusammenhang. Dabei wurden Messwerte unterschiedlicher Ofenanlagen dargestellt, die in Abgasen ohne  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen und Zuführung von Bypassgasen ermittelt worden sind. Trotz der starken Streuung ist eine Tendenz zu erkennen: je höher die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Abgas, desto höher die beobachtete  $\text{SO}_3$ -Konzentration.





**Bild 5–18** Korrelationsvergleich zwischen ermittelten  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen und  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen in Abgasströmen ohne  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahmen und Bypassgasen

In den Ofenanlagen B und D wird der Bypassabgasstrom mit dem Hauptabgasstrom der Anlage zusammengeführt. Bei beiden Anlagen werden auf Grund der hohen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Bypass sekundäre Maßnahmen zur Minderung ergriffen. Abhängig vom  $\text{SO}_2$ -Ausgangsniveau werden entsprechende Kalkhydratmengen zur  $\text{SO}_2$ -Minderung eingesetzt. Die Messungen während unterschiedlicher Betriebseinstellungen lassen vermuten, dass im Bypassgas keine relevanten Mengen  $\text{SO}_3$  auftreten bzw. gebildet werden. Diese Feststellung wird weiterhin durch die im Bypass der Ofenanlage F durchgeführten Messungen unterstützt.

Die Messungen an der Ofenanlage B haben aufgezeigt, dass mit Hilfe von Kalkhydrat  $\text{SO}_2$  effektiv gemindert wird. Bei dem Vergleich der Messkampagnen 8, 9 und 10 wurde auch eine wesentliche  $\text{SO}_3$ -Minderung beobachtet. Der Reaktionsmechanismus des  $\text{SO}_3$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  findet analog zu der Reaktion mit  $\text{SO}_2$  statt. Da  $\text{SO}_3$  eine höhere Reaktivität aufweist, ist davon auszugehen, dass jede  $\text{SO}_2$ -Minderungsmaßnahme gleichzeitig auch  $\text{SO}_3$  reduziert.

Alle durchgeführten Messungen im Direktbetrieb zeigen höhere, z.T. deutlich höhere  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen auf als im Verbundbetrieb. Im Direktbetrieb ist im Rohgas wesentlich weniger Material in der Gasphase suspendiert als im Verbundbetrieb. Dadurch stehen weniger Reaktionspartner für die Neutralisationsreaktion zur Verfügung. Des Weiteren wird während des Verbundbetriebes zusätzlich ein hohes Maß an  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  während der Rohmahlung gebunden. Die während der Mahlung generierten frischen Oberflächen der Rohmaterialien weisen eine sehr hohe Reaktivität auf und besitzen ein großes Potential, insbesondere  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  aus der Gasphase zu binden. Nach der Rohmühle wurden häufig Temperaturen unterhalb des Säuretaupunktes gemessen. Die wenige noch vorhandene Schwefelsäure ist unter diesen

Bedingungen kondensiert und wird entweder durch die Stäube neutralisiert oder schlägt sich an den Wandungen der Anlage nieder.

Im Direktbetrieb liegen die berechneten Säuretaupunkttemperaturen stets unterhalb der Prozessgastemperaturen. Lediglich während einiger Messungen in den Ofenanlagen B und D erreichen die Säuretaupunkte nahezu die gemessenen Prozessgastemperaturen.

Im Verbundbetrieb hingegen wurden z.T. Prozessgastemperaturen unterhalb des Säuretaupunktes gemessen. Bei der Mahltrocknung wird dem Abgas während der Verdampfung der Rohmaterialfeuchte thermische Energie entzogen. Dementsprechend wird dadurch die Prozessgastemperatur signifikant abgesenkt. Gleichzeitig steigt die Konzentration der Abgasfeuchte und in der Folge auch die Temperatur des Säuretaupunktes. Im Zusammenhang mit den niedrigeren Gastemperaturen steigt die Möglichkeit der Säurekondensation im Abgas stark an.

## 6 Diskussion

In den Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass  $\text{SO}_3$  in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum einen bei Temperaturen deutlich oberhalb des Säuretaupunktes von Stäuben des Abgasweges absorbiert bzw. neutralisiert wird und zum anderem bei keiner der betrachteten Bedingungen vollständig absorbiert wird. Bezüglich der Reaktionsfähigkeit von  $\text{HCl}$  haben die Laborversuche mit den untersuchten Stäuben keine signifikanten Absorptionsraten aufgezeigt. Die in der Gasphase vorliegende Salzsäure reagiert unter Rohgasbedingungen nicht mit den Komponenten der Stäube. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die bisher diskutierte Hypothese, dass saure Gaskomponenten im Abgas auf Grund der vorhandenen Staubmengen nicht existent sind, sehr differenziert betrachtet werden muss. Im Umkehrschluss muss davon ausgegangen werden, dass Säure im Abgas auftreten und potentiell Korrosion verursachen kann, sobald der jeweilige Säuretaupunkt unterschritten wird.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die bisher konventionell eingesetzte Probenahmetechnik zur Entnahme des zu untersuchenden Gases im Rohgasbereich für Messungen von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht anwendbar ist. Aufgrund der Staubablagerungen auf den Filterelementen kann nicht ausgeschlossen werden, dass während der Probenahme relevante Mengen  $\text{SO}_3$  absorbiert werden und dadurch Minderbestimmungen auftreten. Daher wurde das Probenahmesystem „HDTP300“ entwickelt und für die  $\text{SO}_3$ -Messungen im Rohgas eingesetzt.

Die Messungen in den Ofenanlagen A, B und D haben gezeigt: Sobald hohe geogene  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen in den obersten Zyklonstufen auftraten, konnten korrespondierend vergleichsweise hohe  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen am Ende des Abgasweges nachgewiesen werden. Analoge Beobachtungen wurden an den Ofenanlagen C und E gemacht. Aus den Ergebnissen der Betriebsversuche kann somit ein Zusammenhang der  $\text{SO}_3$ -Konzentration im Abgas von dem  $\text{SO}_2$ -Niveau abgeleitet werden. Anhand der durchgeführten Messungen lässt sich schließen, dass relevante Mengen an  $\text{SO}_3$  in den obersten Zyklonstufen generiert werden. In dem Temperaturbereich von 400 – 600 °C werden die geogenen leichtflüchtigen Schwefelverbindungen thermisch zersetzt und zu  $\text{SO}_2$  oxidiert. In den Zyklonen sind große Mengen an Rohmaterial in der Gasphase suspendiert. Als ein wesentlicher Bestandteil des Rohmehles ist insbesondere Eisen(III)-Oxid wie auch Siliziumdioxid und Aluminiumoxid präsent. Die vorherrschenden Temperaturen in den obersten Zyklonstufen begünstigen die heterogene katalytische Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  (vgl. Bild 2-5). Sobald das Prozessgas vom Wärmetauscher im Verdampfungskühler auf < 400 °C abgekühlt wird, ist davon auszugehen, dass kein zusätzliches  $\text{SO}_3$  mehr entsteht. In diesem Temperaturfenster sind die oben genannten katalytisch wirkenden Stoffe nicht mehr aktiv.

Das am Ofeneinlauf über einen Bypass abgezogene Ofengas wies an den untersuchten Ofenanlagen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von 500 bis 4000 mg/Nm<sup>3</sup> auf. Obwohl das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktionsgleichung 2-7 unterhalb von 1000 °C auf der Seite von  $\text{SO}_3$  liegt, werden auf Grund der niedrigen Reaktionskinetik über den homogenen Reaktionsweg keine bedeutenden Mengen an  $\text{SO}_3$  gebildet. Durch die rasche Abkühlung des Ofengases in der Quenchkammer des Bypasses auf ein Temperaturniveau von unter 400 °C wird die Geschwindigkeit des Umsetzungsprozesses so weit herabgesetzt, dass dieser nahezu zum Erliegen kommt (analog wie bei der Abkühlung im Verdampfungskühler). Die Bildung von weiteren  $\text{SO}_3$ -Mengen im Bypassabgasweg kann ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den Bedingungen in den obersten Zyklonstufen sind keine katalytisch wirkenden Materialfraktionen in signifikanten Mengen vorhanden. Die am Anfang des Prozesses frei vorliegenden ferriti-

schen, silikatischen und aluminatischen Oxide sind im Bereich des Ofeneinlaufs und Drehrohrofens vollständig in den Klinkermineralen  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  und deren Zwischenphasen eingebunden. Dadurch besteht nicht die Möglichkeit, dass weiteres  $\text{SO}_3$  über heterogene katalytische Reaktionen gebildet wird. Daher tritt im Bypassgas fast keine Schwefelsäure auf. Diese Schlussfolgerung wird durch die Messungen an den Ofenanlagen B, D und F gestützt. Das Ausmaß der beobachteten Korrosionsschäden an Bypassanlagen kann somit nicht auf das Auftreten von Schwefelsäure zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, dass andere Korrosionsmechanismen für die Schäden verantwortlich sind, welche für die weitere Betrachtung der vorliegenden Arbeit nicht von Relevanz sind. Zu nennen ist insbesondere die hygroskopische Salzfracht des Bypassstaubes, die während Stillstandzeiten stark korrosiv wirken kann.

Des Weiteren muss die Möglichkeit der  $\text{SO}_3$ -Bildung über den Reaktionsweg der heterogenen katalytischen Genese an den Oberflächen von feuerfesten Materialien in Betracht gezogen werden. Der komplette Wärmetauscharturm und Drehofen ist mit Feuerfestmaterial, bestehend aus hohen Anteilen Aluminium- und Siliziumdioxid, ausgekleidet. Bei Temperaturen oberhalb von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  kann  $\text{SO}_3$  daran katalytisch gebildet werden (vgl. **Bild 2-5**). Jedoch werden auf Grund der niedrigen, theoretisch maximal erreichbaren  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Konversionsrate von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  und der sehr kurzen Verweilzeit des Prozessgases im betrachteten Anlagenbereich ( $< 60$  Sekunden) keine relevanten Mengen  $\text{SO}_3$  gebildet. Des Weiteren ist zu beachten, dass im ganzen Wärmetauscharturm große Mengen Brenngut in der Gasphase suspendiert sind. Die Oberflächen der feuerfesten Auskleidung werden bereits kurz nach dem Anfahren des Ofens mit einer stetig wachsenden Staub- und Ansatzschicht bedeckt. In kürzester Zeit wird die zur Verfügung stehende Oberfläche für eine aktive  $\text{SO}_2$ -Oxidation stark gemindert. Zusammenfassend ist zu erwarten, dass keine relevanten Mengen  $\text{SO}_3$  an der feuerfesten Ausmauerung gebildet werden.

Während des Direktbetriebes wurden häufig hohe  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen im Abgasweg nachgewiesen. Die auftretenden Mengen sind jedoch für die Korrosionsprozesse in den untersuchten Anlagen binnen des laufenden Prozesses in den meisten Fällen nicht von Bedeutung. Während aller Untersuchungen waren die Rohgastemperaturen stets höher als die jeweils bestimmten Säuretaupunkttemperaturen. Im Verbundbetrieb wird ein Großteil des  $\text{SO}_3$  während der Rohmahlung chemisch gebunden. Der Reaktionsprozess ist ähnlich dem der  $\text{SO}_2$ -Einbindung [SEI 05]. Das verbliebene  $\text{SO}_3$  und insbesondere die hohe Abgasfeuchte führen dazu, dass im Verbundbetrieb entsprechend hohe Schwefelsäuretaupunkte auftreten. Mit den gleichzeitig niedrigen Prozessgastemperaturen liegt die Säure im Abgas in kondensierter Form vor. Obwohl die absolute Menge Säure geringer als im Direktbetrieb ist, kann im Verbundbetrieb die flüssige Säure die Wände der Aggregate und gasführenden Rohre somit benetzen und aktiv korrodieren. Die meisten Anlagen arbeiten hauptsächlich im Verbundbetrieb (vgl. **Tabelle 5-2, Tabelle 5-4, Tabelle 5-6, Tabelle 5-8 und Tabelle 5-10**). Folglich stehen für den Prozess der Korrosion lange Zeiträume zur Verfügung. Des Weiteren werden stets neue Mengen Schwefelsäure mit dem Abgasstrom transportiert, sodass die Oxidationsreaktion an den Stahloberflächen unaufhörlich fortschreiten kann.

Technische Anlagen sind in den seltensten Fällen völlig gasdicht. Häufig treten während des Betriebes Defekte an Dichtungen von Klappen, Mannlöchern usw. auf. Dadurch sind im Laufe einer Ofenreise zunehmend Falschlufteinbrüche zu verzeichnen. Durch diese gelangt Umgebungsluft in die Anlage und kühlt lokal die Eintrittsstellen stark ab. Die Abkühlung kann bis zu mehreren zehn Grad betragen. Dadurch kann in diesen Bereichen die Schwefelsäure

aus dem Abgas auch während Betriebsbedingungen auskondensieren, bei denen die Prozesstempertur deutlich oberhalb des korrespondierenden Schwefelsäuretaupunktes liegt. In Ausnahmen kann sogar der Wassertaupunkt unterschritten werden, sodass flüssige Phasen gebildet werden können, in denen sich die Gase  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  physikalisch lösen und zu schwefliger, salpetriger oder Salpetersäure reagieren können. In diesen Fällen werden die betroffenen Bereiche relevanten Mengen starker Säuren ausgesetzt, korrodieren und weisen schon über einen kurzen Zeitraum massive Korrosionsschäden auf.

Zur Vermeidung von übermäßigen Korrosionsschäden existieren drei grundsätzliche Ansätze:

- Elektrochemische Schutzmaßnahmen
- Beeinflussen der Eigenschaften der Reaktionspartner und/oder Ändern der Reaktionsbedingungen
- Trennen des Werkstoffes vom Korrosionsmedium

Durch die Anpassung des elektrochemischen Potentials eines Korrosionselements mit Hilfe einer definierten externen Spannungsquelle kann eine Passivierung erreicht werden. Dadurch wird das entsprechende Werkstück bzw. Bauteil vor aktiver Korrosion geschützt. Jedoch ist in Anbetracht der Größe der einzelnen Anlagen in Zementwerken und den damit verbundenen hohen Kosten der benötigten Betriebsmittel zur aktiven Passivierung diese Maßnahme zum Korrosionsschutz in der Zementindustrie aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll realisierbar.

Bezüglich der zweiten genannten Maßnahme können grundsätzlich zwei Ansätze verfolgt werden. Zum einen sind betriebs- bzw. anlagentechnische und zum anderen materialtechnische Maßnahmen durchführbar. Im Folgenden sind diese zusammenfassend dargestellt.

- Vermeidung der  $\text{SO}_3$ -Genese:

Wie bereits angeführt ist das  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsniveau in den oberen Zyklonstufen des Wärmetauscherturms ausschlaggebend für die heterogene katalytische  $\text{SO}_3$ -Bildung. Die dort auftretenden  $\text{SO}_2$ -Mengen sind fast ausschließlich geogenen Ursprungs. Durch den Einsatz von Rohmaterialien mit sehr geringen Anteilen leichtflüchtiger Schwefelverbindungen ließe sich das  $\text{SO}_2$ -Niveau theoretisch zwar verringern und somit auch die  $\text{SO}_3$ -Generation stark absenken. Die Maßnahme ist jedoch rein hypothetischer Natur. Zementwerke sind an ihre lokalen Rohstoffvorkommen gebunden. Ein Austausch ist aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen nicht möglich. Die Vermeidung des katalytischen Bildungsprozesses von  $\text{SO}_3$  lässt sich ebenfalls nicht realisieren, da die katalytisch wirkenden Verbindungen Hauptkomponenten des Rohmehls sind.

- Anpassung des Temperaturniveaus des Abgases:

Durch die Anhebung der Abgastemperatur auf oberhalb des jeweiligen Säuretaupunktes kann die Kondensation der Schwefelsäure verhindert werden. Häufig beträgt die Differenz zwischen der Abgastemperatur und dem korrespondierenden Schwefelsäuretaupunkt lediglich wenige Grad Celsius. In vielen Fällen würde eine Temperaturerhöhung von 10 – 40 °C bereits ausreichen. Jedoch hat diese relativ einfach zu realisierende Maßnahme auch negative Aspekte. In Bezug auf Wirtschaftlichkeit und das Bestreben, den Produktionsprozess hinsichtlich thermischer Energieeffizienz zu optimieren, ist jegliche Temperaturerhöhung des emittierten Abgases gleichbedeutend mit dem Verlust von nutzbarer Wärme. Des Weiteren ist vom um-

weltpolitischen Standpunkt aus jeweils zu überprüfen, ob die Erhöhung der Abgastemperatur nicht eine Überschreitung der Grenzwerte anderer Emissionskomponenten verursachen würde. Solange die genannten Aspekte nicht von Relevanz sind, können folgende Maßnahmen zur Temperaturerhöhung des Abgases realisiert werden.

Die Funktion des Verdampfungskühlers besteht im Wesentlichen darin, das Abgas vom Wärmetauscher mit Hilfe der Eindüsung von Wasser zu konditionieren. Dies bedeutet zum einen, die Temperatur des Rohgases abzusenken und die nachfolgenden Aggregate (insbesondere die Schläuche im Schlauchfilter) vor thermischer Überlastung zu schützen. Falls zum anderen ein Elektrofilter zur Staubabscheidung genutzt wird, wird das Abgas mit einer definierten Menge Feuchte versetzt, sodass der Widerstand des im Abgas enthaltenen Staubes für die optimale elektrische Abscheidung eingestellt wird. Durch die Optimierung der Wassereindüsung (Düsenoptimierung, Temperaturregelung usw.) und den Einsatz von Filterschläuchen für hohe Temperaturbereiche kann die absolute Menge des eingesetzten Wassers reduziert und das Temperaturniveau im Abgas erhöht werden.

Ein weiterer Wärmeeintrag zur Erhöhung der Rohgastemperatur kann theoretisch mit Hilfe einer zusätzlichen Feuerung im Abgasweg realisiert werden. Die Implementierung bzw. der optimierte Einsatz einer Feuerung vor der Rohmühle kann wirkungsvoll die Temperatur des Rohgases anheben. Weiterhin kann eine Wärmeverschiebung nach Vorbild von [ROH 13] eingesetzt werden, um nicht genutzte und überschüssige Wärmemengen (z.B. des Rostkühlers) mit Hilfe von Ölkreisläufen und Wärmetauschern in den Rohgasstrom zu überführen. Beide Maßnahmen sind allerdings mit erheblichen Zusatzkosten verbunden.

Bezüglich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zementwerke ist bei den Ofenanlagen A und B ein gewisses Potential zur Abgastemperaturerhöhung vorhanden. Die Abgastemperatur des Rohgases kann während des Verbundbetriebes gesteigert werden, indem die vollständige Abgasmenge durch die Rohmühle geführt wird. Jedoch gilt zu prüfen, ob die Mahlaggregate die erhöhten Gasmengen bewältigen, und eine zufriedenstellende Mahlleistung gewährleistet werden kann. Gegebenenfalls müssten Modifikationen an den Anlagen durchgeführt werden, sodass die höheren Gasmengen transportiert werden können.

- Vermeidung von Wärmebrücken und lokalen Auskühlungen:

In vielen Fällen besteht die Problematik, dass sich im Laufe der Lebenszeit eines Hauptabgasfilters unerwünschte Wärmebrücken auf Grund von fehlerhafter Installation bzw. Defekten der äußeren Isolation bilden. Dabei verliert die Isolation ihre Funktion, indem durch eindringende Feuchtigkeit eine Versottung stattfindet und die betroffene Außenwand lokal unverhältnismäßig stark abkühlt. Des Weiteren sind große Filteraggregate bezüglich der inneren Strömungsverhältnisse meist nicht optimal ausgelegt, sodass in Bereichen mit sehr niedrigen Gasgeschwindigkeiten ein schlechter Gasaustausch stattfindet und somit eine Erniedrigung der lokalen Gastemperatur erfolgt. Die Kombination der beiden Faktoren führt dazu, dass an solchen Stellen der Säuretaupunkt unterschritten wird und Kondensation stattfindet. Die Stahloberfläche wird dadurch stetig durch Säure angegriffen und korrodiert folglich. Zur Vermeidung dieses Effektes ist anzustreben, mit Hilfe von Modifikationen die Strömungsverhältnisse innerhalb des Filterkorpus zu vergleichmäßigen, sowie die äußere Isolation in regelmäßigen Abständen zu kontrollieren und falls nötig wieder instandzusetzen. Dadurch können Korrosionsschäden kosteneffizient verhindert werden.

- Vermeidung von Falschlufteintritten:

Falschlufteintritte verursachen lokal starke Temperaturabsenkungen, sodass in diesen Bereichen Wasser kondensieren kann bzw. saure Kondensate gebildet werden können. Die Falschlufteinbrüche werden häufig durch defekte Dichtungen verursacht. Bereits kleine Öffnungen können so zu stark erhöhten Korrosionserscheinungen führen. Daher haben die Detektion (z.B. mit Hilfe einer Wärmebildkamera, Überwachung der O<sub>2</sub>-Konzentrationen an verschiedenen Punkten des Prozesses usw.) und erneute Versiegelung hohe Priorität. Die regelmäßige Überprüfung und der Austausch lädierter Dichtungen während längerer Stillstände können die Anzahl von Falschlufteintrittsstellen signifikant senken.

- Verminderung der absoluten Feuchte im Abgas:

Die Messungen im Verbundbetrieb haben aufgezeigt, dass die Schwefelsäuretaupunkte auf Grund der hohen Feuchtegehalte im Abgas häufig oberhalb der jeweiligen Prozessgastemperatur liegen können. Die Verringerung der absoluten Feuchtigkeit im Prozess würde den Säuretaupunkt signifikant absenken. Beim Einsatz von Brennstoffen mit hohen Feuchtegehalten könnte diese mit Hilfe einer Vortrocknung zu einem gewissen Grad vermindert werden. Der Umfang der Vortrocknung ist jedoch für jede Ofenanlage individuell zu bestimmen, da die lokalen Gegebenheiten (Feuchtegehalte in Brennstoffen, Anlagenkonfiguration etc.) teilweise stark voneinander differieren. Auch ist jeweils die Wirtschaftlichkeit und Energieeffizienz dieser Maßnahmen zu überprüfen, falls zusätzliche Brennstoffmengen eingesetzt werden müssten.

- Angepasster Einsatz von SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen:

Die bekannten und in der Praxis bewährten SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen [VDZ 13, SEI 05] haben sich als effektiv bezüglich der SO<sub>3</sub>-Minderung (vgl. Kapitel 5.3.2) erwiesen. Da im Vergleich die Reaktivität von SO<sub>3</sub> höher als die von SO<sub>2</sub> ist, kann darauf geschlossen werden, dass durch den angepassten Einsatz von SO<sub>2</sub>-Minderungsmaßnahmen auch die SO<sub>3</sub>-Konzentrationen und dementsprechend die Taupunkte somit effektiv reduziert werden können. Um alle Aggregate des Abgasweges nach dem Wärmetauscharturm zu schützen, muss die Eindüsung des Absorbens unmittelbar nach dem Wärmetauscharturm und vor dem Verdampfungskühler erfolgen. Durch das dort herrschende Temperaturniveau ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Neutralisationsreaktion höher als nach dem Verdampfungskühler. In der Praxis kann dies bedeuten, dass gegebenenfalls vorhandene Eindüselanzen versetzt werden sollten.

- Einsatz säurebeständiger Stähle:

Alle Aggregate und gasführenden Leitungen bestehen in der Regel aus unlegiertem bzw. sehr niedrig legiertem Stahl. Dieser weist eine sehr geringe Korrosionsresistenz auf. Der Einsatz von säureresistenten Stählen würde die Lebenserwartung der betroffenen Aggregate um ein Vielfaches verlängern. Durch den Aufbau einer Passivschicht werden die Oberflächen vor Angriffen von sauren Kondensaten geschützt. Jedoch sind diese Stähle auf Grund der höheren Gehalte an Legierungselementen um ein Vielfaches teurer als üblicher Baustahl. Des Weiteren ist auf den korrekten Einbau zu achten. Insbesondere in Fällen von Schwarz-Weiß-Schweißverbindungen kommt es zur Ausbildung eines Korrosionselements. Dadurch wird die Schädigungsgeschwindigkeit erhöht, statt dass der Korrosionsschaden vermieden würde.

Als dritten Punkt zur Korrosionsvermeidung ist die Trennung des Werkstoffes vom Korrosionsmedium mit Hilfe von Beschichtungssystemen zu nennen.

- Oberflächenbeschichtung:

Die Stahloberfläche kann mit Hilfe einer organischen oder anorganischen Beschichtung geschützt werden. Beschichtungssysteme basierend auf organischen Verbindungen sind auf dem Markt bereits seit langem erhältlich und haben sich im Bereich der Müllverbrennung und Kraftwerkstechnik vielfach bewährt. In einigen Fällen wurden solche Beschichtungen auch bereits erfolgreich in Zementwerken eingesetzt [MAZ 04, MAZ 07, MAZ 03, ZAE 10]. Bei der Applikation ist jedoch darauf zu achten, dass keine Abplatzungen der Beschichtung durch thermische Spannungen auftreten dürften. Den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Stahls und der Beschichtung ist Rechnung zu tragen. Es gilt sicherzustellen, dass die beschichteten Bereiche keine Kanten bzw. überstehenden Schweißnähte aufweisen, wo erhöhte mechanische Spannungen auftreten könnten. Sobald die Beschichtung Defekte zeigt, ist die Oberfläche des Stahls den sauren Kondensaten ausgesetzt und beginnt zu korrodieren. Die fachgerechte Verarbeitung erfordert einen hohen Personalaufwand, sodass in Verbindung mit den hohen Materialkosten die Wirtschaftlichkeit des Einsatzes im jeweiligen Fall geprüft werden muss.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich auf, dass unter bestimmten Randbedingungen ein hohes Maß an Säurekorrosion während des laufenden Betriebes von Zementdrehofenanlagen auftreten kann. Auch konnten Maßnahmen aufgezeigt werden, die die Menge an Schwefelsäure im Abgas verringern und somit die daraus resultierende Korrosion vermindern können. Die Wirksamkeit der einzelnen Maßnahmen bezüglich deren Korrosionsverhinderungs- bzw. Korrosionsverminderungspotentials sind in **Tabelle 6–1** zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 6–1** Korrosionsverhinderungspotential verschiedener Maßnahmen

Maßnahme gegen Korrosion	Korrosionsverhinderungs- / verminderungspotential		
	<i>hoch</i>	<i>mittel</i>	<i>niedrig</i>
Vermeidung der SO <sub>3</sub> -Genese	X		
Oberflächenbeschichtung	X		
Anpassung der Abgastemperatur		X	
Vermeidung von Falschlufteintritten		X	
Optimierter Einsatz von SO <sub>2</sub> -Minderungsmaßnahmen		X	
Einsatz säurebeständiger Stähle		X	
Vermeidung von Wärmebrücken			X
Verminderung der Abgasfeuchtigkeit			X

Jedoch sind einige der genannten Maßnahmen aus wirtschaftlichen und umweltpolitischen Gründen nicht realisierbar und lediglich von akademischer Relevanz. Weiterführend wurden Korrosionsursachen und –mechanismen, die während geplanter und ungeplanter Stillständen auftreten, nicht betrachtet. Des Weiteren wurde auch der Einfluss von chloridischen und sulfatischen Salzen auf das gesamte Korrosionsschadensbild in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert. Dies muss in zukünftigen Untersuchungen noch geklärt werden.



Korrosionsvorgänge im Abgasweg von Drehofenanlagen der Zementindustrie verursachen regelmäßig wirtschaftliche Einbußen auf Grund erhöhter Instandhaltungskosten. Aus der Kraftwerkstechnik ist bekannt, dass bei Hochtemperaturprozessen Schwefeltrioxid entsteht und bei ungünstigen Bedingungen in Form von Schwefelsäure Korrosion hervorrufen kann. Bei Zementdrehofenanlagen wurde bisher dagegen angenommen, dass auf Grund des hohen Karbonatgehalts im Abgasweg jegliche gebildete Säure umgehend neutralisiert wird. Bisher existierten keine wissenschaftlich fundierten Untersuchungen, um diese Vermutungen zu stützen. In der vorliegenden Arbeit wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, um diese Aussage zu überprüfen. Weiterführend wurde die zurzeit genutzte Probenahmetechnik hinsichtlich des Einsatzes zur Bestimmung von reaktiven Gaskomponenten im Rohgas von Drehöfen untersucht. Um zu klären, ob und in welchen Konzentrationen Schwefeltrioxid bzw. Schwefelsäure im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen vorkommt, wurden insgesamt 22 Messkampagnen an sechs verschiedenen Ofenanlagen durchgeführt. Abschließend galt es zu klären, welche anlagen- und betriebstechnischen Parameter einen Einfluss auf die Bildung und Neutralisation von  $\text{SO}_3$  haben.

Die durchgeführten Laborversuche haben aufgezeigt, dass Schwefelsäure unter den untersuchten Laborbedingungen immer zu einem gewissen Maß, aber nie vollständig von den eingesetzten Filterstäuben neutralisiert wird. In Gegensatz dazu haben die Untersuchungen im Laborreaktor bezüglich  $\text{HCl}$  keine wesentliche Absorption an den Filterstäuben aufgezeigt.

Die Ergebnisse der Laborversuche haben weiterhin bestätigt, dass die konventionell eingesetzte Probenahmetechnik für die Messung von  $\text{SO}_3$  im Rohgas nicht geeignet ist. Die abgeschiedenen Stäube auf den Filterelementen reagieren mit dem passierenden Messgas und neutralisieren zu einem gewissen Maß die vorhandene Schwefelsäure. Dadurch sind Minderbestimmungen bei Messungen im Betrieb zu erwarten. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde ein neues Probenahmesystem („High Dust Titanium Probe 300“) zur Entnahmen und Reinigung von mit hochreaktiven Gaskomponenten beladenen hochstaubhaltigen Prozessgasen entwickelt und während der Betriebsversuche eingesetzt.

Die durchgeführten Betriebsversuche haben eindeutig die Existenz von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Abgasweg von Zementdrehofenanlagen nachgewiesen. In drei Ofenanlagen wurden  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen von 5 - 90 mg/Nm<sup>3</sup> nachgewiesen. Mit Hilfe der Messungen konnte weiterhin aufgezeigt werden, dass die Schwefelsäure während des Verbundbetriebes überwiegend in kondensierter Form vorliegt und somit das Potential besitzt, aktive Korrosion zu verursachen.

Zur Verminderung der  $\text{SO}_3$ -bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration im Rohgas von Zementdrehofenanlagen wurden verschiedene Maßnahmen formuliert. Diese lassen sich in die drei Kategorien „elektrochemische Schutzmaßnahmen“, „Beeinflussen der Eigenschaften der Reaktionspartner und/oder Ändern der Reaktionsbedingungen“ und „Trennen des Werkstoffes vom Korrosionsmedium“ einteilen. Jedoch sind einige der genannten Maßnahmen aus wirtschaftlichen und umweltpolitischen Gründen nicht realisierbar und lediglich von akademischer Relevanz. Weiterführend wurden Korrosionsursachen und -mechanismen, die während geplanter und ungeplanter Stillstände auftreten, nicht betrachtet und müssen in zukünftigen Untersuchungen näher betrachtet werden.

## 8 Literatur

- [BAT 10] European Commission; Reference document on the best available techniques in the cement, lime and magnesium oxide manufacturing industries: CLM BREF; European Commission; 2010
- [BAU 92] Baur R.: Untersuchungen über das Rückhaltevermögen eines Röhrenelektrofilters zur Probenahme in strömenden Gasen; Diplomarbeit; FH Niederrhein Krefeld; 1992
- [BAM 92] Baumbach G., Baumann K., et al.: Luftreinhaltung, Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen – Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften; 2. Aufl.; Berlin; Springer Verlag; 1992
- [BEN 00] Bennekom v. A., Potgieter J.H.: An examination of the cause of extensive corrosion of the shell of a 3CR12 conditioning tower in a cement plant; Anti-Corrosion Methods and Materials 47 (2000) 3; S. 152-155
- [BIE 01] Biege N.W., Smith D.L., Shenk R.E.: Strategies for reducing cement kiln baghouse problems; IEEE-IAS/PCA 43<sup>rd</sup> Cement Industry Technical Conference; Vancouver; 2001
- [BUC 80] Bucchi R.: Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix; 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement: Principal Reports I; Paris: Editions Septima, 1980; S. I.1/3-I.1/43
- [BUN 13] Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie über Industrieemissionen, zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen beim Umfüllen oder Lagern von Ottokraftstoffen, Kraftstoffgemischen oder Rohbenzin sowie zur Änderung der Verordnung zur Begrenzung der Kohlenwasserstoffemissionen bei der Betankung von Kraftfahrzeugen, Vom 2. Mai 2013; Bundesgesetzblatt Jahrgang 2013 Teil 1 Nr. 21; ausgegeben zu Bonn am 2. Mai 2013
- [BOD 04] Bodendiek N.: NO<sub>x</sub>-Minderung durch gestufte Verbrennung und deren Wechselwirkungen mit dem SNCR-Verfahren bei Vorcalcinieranlagen der Zementindustrie; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 2004
- [BOD 05] Bodenstein M., Pohl W.: Gleichgewichtsmessungen an der Kontaktschwefelsäure; Zeitschrift für Elektrochemie; 11 (1905) 24; S. 373-384
- [BRA 68] Brandt J.: SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Gleichgewicht im Ofengas einer Ölfeuerung und Einfluß des Ofengasschwefels auf eine Glasschmelze; Dissertation; RWTH Aachen; 1968
- [BÜH 92] Bühnen T.: Emissionsmessung mit Hilfe eines Röhrenelektrofilters im Reingas einer Zementdrehofenanlage; Diplomarbeit; FH Niederrhein Krefeld; 1992
- [CHO 62] Chory J.P.: Methode zur quantitativen Bestimmung von SO<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub> in Rauchgasen; BWK 14 (1962) 12; S. 601-603

- [COR 51] Corbett P.F.: The determination of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> in flue gases; J. Inst. Fuel 24 (1951); S. 247-251
- [COR 53] Corbett P.F.: The SO<sub>3</sub>-content of the combustion gases from an oil-fired water-tube boiler; J. Inst. Fuel 26 (1953); S. 93-106
- [CUL 72] Cullis C.F., Mulcahy M.F.R.: The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds; Combustion and Flame 18 (1972); S. 225-292
- [CRU 56] Crumley P.H., Fletscher A.W.: The formation of SO<sub>3</sub> in flue gases; J. Inst. Fuel 29 (1956); S. 322-327
- [DIN 05] DIN EN 14790:2005: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von Wasserdampf in Leitungen
- [DIN 06] DIN EN 14791:2005: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Schwefeldioxid-Referenzverfahren
- [DIN 10] DIN EN 1911:2010: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl-Standardreferenzverfahren
- [DIN 99] DIN EN ISO 8044:1999: Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe und Definitionen
- [FEN 72a] Fenimore C.P.: Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames; 13th Symposium (International) on Combustion; Combustion Institute; Pittsburgh; 1972; S. 373-380
- [FEN 72b] Fenimore C.P.: Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames; Combustion and Flame 19 (1972); S. 289-296
- [FEN 72c] Fenimore C.P.: Oxidation of sulfur dioxide in stainless steel or Inconel sampling probes; Combustion and Flame 18 (1972); S. 469-470
- [FIE 60] Fielder R.S., Jackson P.J., Raask E.: The determination of sulphur trioxide and sulphur dioxide in flue gases; J. Inst. Fuel 33 (1960); S. 84-89
- [GAJ 99] Gajewski S.: Theoretische und betriebliche Untersuchung feuerungstechnischer Maßnahmen zur NO<sub>x</sub>-Minderung an Drehofenanlagen der Zementindustrie; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 1999
- [GOK 62] Goksoyr H., Ross K.: The determination of sulphur trioxide in flue gases; J. Inst. Fuel 35 (1962) 225; S. 177-179
- [GUM 53] Gumz W.: Brennstoffschwefel und Rauchgastaupunkt; BWK 5 (1953); S. 264-269
- [HAA 62] Haase R., Borgmann H.-W.: Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säuretaupunkten; Mitteilungen der VGB 76 (1962) 2; S. 16-19

- [HAM 81] Hamann C. H., Vielstich W.: Elektrochemie II: Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie; Taschentext 42, Verlag Chemie, Physik Verlag; Weinheim; 1981
- [HAR 86] Harp G.: Die Bildung saurer Kondensate aus feuchten SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-haltigen Gasatmosphären an gekühlten Wänden; Dissertation; Universität Hannover; 1986
- [HAY 75] Haynes B.S.: The formation and behavior of nitrogen species in fuel rich hydrocarbon flames; Dissertation; University New South Wales; 1975
- [HEI 80] Heinze D.: Theoretische Grundlagen und Meßverfahren der Gasfeuchtemeßtechnik; Technische Hochschule Ilmenau; 1980
- [HEY 13] Heydemann M.: Einsatzmöglichkeiten eines Elektrofilters zur Probenahme von Stäuben im Reingas von Zementdrehöfen; persönliche Mitteilung; 2013
- [HOC 89] Hochbruck W.: Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von SO<sub>3</sub> im Rauchgas; Dissertation; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; 1989
- [HOP 98] Hoppe H.: AiF-Forschungsvorhaben Nr. 9796: Einflüsse auf die Chloridemissionen von Drehöfen der Zementindustrie; Forschungsinstitut der Zementindustrie; Düsseldorf; 1998
- [HUJ 04] Huijbregts W.M.M., Lefering R.: Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: Corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates; Anti-Corrosion Methods and Materials 51 (2004) 3; S. 173-188
- [INO 10] Ino T.: Waste heat recovery power generation (WHRPG) for cement plants; Cement International 1 (2010) 8; S. 36-45
- [JAC 70] Jackson P.J., Langdon W.E., Reynolds P.J.: Automatic continuous measurement of sulphur trioxide in flue gases; J. Inst. Fuel 43 (1970) 1; S. 10-17
- [JAN 88] Janka R.M.: Badania przydatnosci powlok lakierowych do antykorozyjnego zabezpieczania odpylaczy elektrostatycznych; cement wapno gips (1988) 8; S. 192-195
- [JAN 01] Janka R. M., Petrov L. N.: Corrosion of electrostatic precipitators of refiners of gases in the production of cement; Materials Science; 37 (2001) 1; S. 134-136
- [JOO 06] Joos F.: Technische Verbrennung; Wiesbaden, Heidelberg; Springer-Verlag; 2006
- [KAE 79] Kaesche H.: Die Korrosion der Metalle: physikal.-chem. Prinzipien u. aktuelle Probleme; 2. völlig neubearb. u. erw. Aufl.; Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag; 1979
- [KIA 81] Kiang Y.-H.: Predicting dewpoints of acid gases; Chemical Engineering 88 (1981) 3; S. 127

- [KIR 94] Kirchartz B.: Reaktionen und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers; Dissertation; Technische Hochschule Aachen; 1994
- [KIR 13] Kirchartz B.: Betriebserfahrung eines Elektrofilters für die Probenahme von Stäuben im Reingas von Zementdrehöfen; persönliche Mitteilung; 2013
- [KOR 13] Koring K.: CO<sub>2</sub>-Emissionsminderungspotential und technologische Auswirkungen der Oxyfuel-Technologie im Zementklinkerbrennprozess; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 2013
- [KRA 35] Kraus A.: Verfahren und Vorrichtung zur analytischen Bestimmung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Nebeln, angewendet für die Röst- und Kontaktgasanalyse; Angew. Chem. 48 (1935) 15; S. 227-228
- [KRA 85] Krannich S., Keck R.: Elektrofilter zur Staubprobennahme und Staubabscheidung; Staub – Reinhaltung der Luft; 45 (1985) 4; S. 166-168
- [KRE 85] Kremer H., Schulz W., Zelkowski J.: NO<sub>x</sub>-Entstehung in Feuerungen; VGB-TB 310; Verlag technisch-wissenschaftlicher Schriften; Essen; 1985; S. 24-43
- [KRE 86] Kremer H.: Grundlagen der NO<sub>x</sub>-Entstehung und -Minderung; Gas-Wärme-International 35 (1986) 4; S. 239-246
- [LAN 80] Lange G.; Ellerbrock H.G.: Spannungskorrosion an Stahl St 37 und an Aluminium-Legierung AlMg3 durch staubhaltige Abgase von Zement-Drehöfen; Werkstoffe und Korrosion 31(1980); S. 528-533
- [LOC 72] Locher F. W., Sprung S., Opitz D.: Reaktionen im Bereich der Ofengase. Kreislauf flüchtiger Stoffe: Ansätze, Beseitigen von Ringen; Zement-Kalk-Gips 25 (1972); S. 1–12
- [LOC 00] Locher, F.W.: Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung; Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, 2000
- [MAG 44] Magnus G.: Versuche über die Spannkkräfte des Wasserdampfs; Annalen der Physik und Chemie 61 (1844) 2; S. 225-254
- [MAZ 03] Mazeika L., Jansen A.: Alternative solutions for corrosion problems in cement plant pollution control equipment; IEEE-IAS/PCA 45<sup>th</sup> Cement Industry Technical Conference; Dallas; 2003
- [MAZ 04] Mazeika L., Sherin B., Cardwell B.: Repairing a corroded baghouse filter at the Durkee cement plant by coating the surface; Cement International 5 (2004) 2; S. 100-103
- [MAZ 07] Mazeika L.: Corrosion in pollution control equipment; World Cement (2007) 4; S. 1-4
- [MAZ 09] Mazeika L.: Stack corrosion: a serious problem; World Cement (2009) 5; S 107-111

- [MEI 79] Meintrup E.: Chlor und sein Verhalten in Drehöfen mit Vorwärmereinrichtung; Polysius teilt mit 58 (1979); S. 1-8
- [PAR 07] Pardo A. et al.: Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels; Acta Materialia 55 (2007); S. 2239-2251
- [PAY 81] Payne R., Akiyama T., Witkamp J.G.: Aspects of NO<sub>x</sub>-formation and reduction in coal-fired combustion systems; Doc. nr. F37 [a] 10, International Flame Research Foundation; Ijmuiden; 1981
- [RAD 58] Radmacher W., Hädicke K.: Bestimmung von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> in Rauchgasen; Staub 18 (1958) 6; S. 174-176
- [RAH 77] Rahmel, A.: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen / Rahmel-Schwenk; 1. Aufl.; Weinheim, New York; Verlag Chemie; 1977
- [ROH 13] Rohrdorf Zement: Innovation aus Tradition; ZKG International 66 (2013) 7-8; S. 24-31
- [ROL 73] Rolker J.: Zur elektrischen Messung des Säuretaupunktes von SO<sub>3</sub>-haltigen Rauchgasen; Dissertation; Universität Stuttgart; 1973
- [SCH 49] Schaeffler A.L.: Constitution Diagram of Stainless Steel Weld Metal; Metal Progress (1949), S. 680
- [SCH 84] Schrage J.: Untersuchungen zur Rauchgasentschwefelung – Entstehung und Messung des Schwefeltrioxids im Rauchgas von Braunkohle-gefeuerten Dampferzeugern; Diplomarbeit; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; 1984
- [SCH 87] Scheuer A.: Theoretische und betriebliche Untersuchungen zur Bildung und zum Abbau von Stickstoffmonoxid in Zementdrehofenanlagen; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 1987
- [SCH 90] Scheuer A.: Nichtkatalytische Reduktion des NO mit NH<sub>3</sub> beim Zementbrennen; Zement-Kalk-Gips 43 (1990) 1; S. 1-12
- [SCH 00] Schütze M. et al.: Corrosion and Environmental Degradation; Weinheim, Cambridge; Wiley-VCH Verlag; 2000
- [SCH 06] Schäfer S., Hoenig V.: NO<sub>x</sub>-Minderung bei Vorcalcineranlagen der Zementindustrie durch Kombination von gestufter Verbrennung und SNCR-Technik; Cement International 5 (2006) 4; S. 58-71
- [SEI 05] Seidler T.: Minderung rohmaterialbedingter SO<sub>2</sub>-Emissionen in der Zementindustrie; Dissertation; Technische Universität Clausthal; 2005
- [SPI 99] Spiegel, M.: Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants; Materials and Corrosion 50 (1999); S. 373-393
- [SPR 64] Sprung S.: Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker; Dissertation; Bergakademie Clausthal; 1964

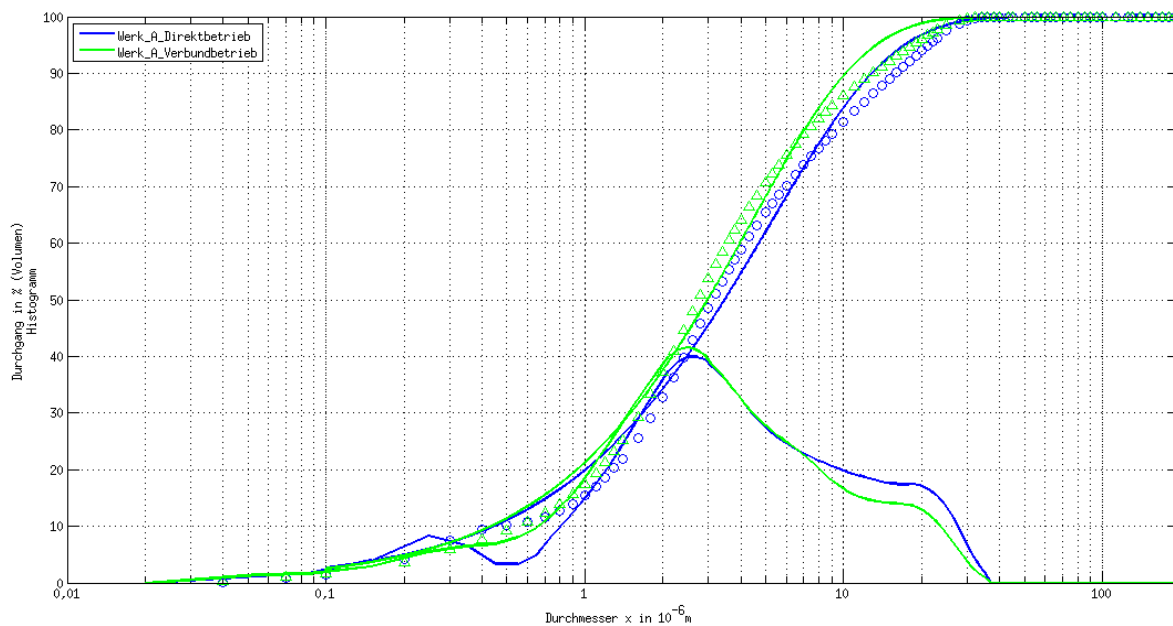
- [SPR 66] Sprung S.: Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Zementofenstaub; Tonind.-Ztg. 90 (1966) 10; S. 441-449
- [SPR 82] Sprung S.: Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung; Beton-Verlag GmbH; Düsseldorf; 1982
- [SOE 81] de Soete G.G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen; Gas-Wärme-International 30 (1981) 1; S. 15-23
- [SON 79] Sonntag D.: Die gegenwärtige genauesten Zahlenwerte von physikalischen Konstanten und thermodynamischen Größen; Z. f. Meteorologie 29 (1979) 1; S. 8-15
- [STR 86] Struschka M., Baumbach G.: Messtechnik für die Säuretaupunktmessung in Feuerungsabgasen; Fortschritt-Bericht VDI-Reihe 19; Nr. 2; VDI-Verlag; 1986
- [SUC 12] Suchak C., Hoenig V., Schneider M.: Bypassing challenges; International Cement Review (2012) 4; S. 63-65
- [SUC 13] Suchak C., Hoenig V.: Low temperature corrosion; International Cement Review (2013) 12; S. 70-72
- [SYL 95] Sylla, H.-M.: Einfluß der Klinkerzusammensetzung und Klinkerkühlung auf die Zementeigenschaften. Verfahrenstechnik der Zementherstellung: VDZ Kongress 1993; 1995; S. 135-145
- [TOS 01] Tostmann K. H.: Korrosion, Ursachen und Vermeidung; Wiley-VCH Verlag; Weinheim; 2001
- [TRE 10] Trenkwalder J.: Waste heat recovery for the drying of sewage sludge; Cement International 4 (2010) 8; S. 48-53
- [VDI 85] VDI 2462 Blatt 7:1985: Messen gasförmiger Emissionen – Messen der Schwefeltrioxid-Konzentration – 2-Propanol-Verfahren
- [VDI 10] VDI 2462 Blatt 2:2010: Messen gasförmiger Emissionen – Bestimmung von Schwefeltrioxid in wasserdampfhaltigen Abgasen – Kondensationsverfahren
- [VDZ 08] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement-Taschenbuch 51. Ausgabe; Verlag Bau+Technik GmbH; 2008
- [VDZ 11] Verein Deutscher Zementwerke: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie; Verein Deutscher Zementwerke e.V.; Düsseldorf; 2011
- [VDZ 13] Verein Deutscher Zementwerke: VDZ-Merkblatt Vt 13; SO<sub>2</sub>-Minderung / Stoffkreisläufe; Düsseldorf; 2004
- [VDZ 14] Verein Deutscher Zementwerke: VDZ-Merkblatt Vt 14, Betriebsverhalten von Vorcalcinieranlagen; Düsseldorf; 2005

- [WAL 07] Waldmann B.: Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung; Dissertation; Universität Augsburg; 2007
- [WHI 69] White H. J.: Entstaubung industrieller Gase mit Elektrofiltern; Leipzig; VEB Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie; 1969
- [WIC 57] Wickert K.: Chemische Umsetzungen im Feuerraum der Schmelzkammerkessel; BWK 9 (1957); S. 105-118
- [WIC 61] Wickert K.: Chemische Probleme bei der Verfeuerung von schweren Heizölen in Hochleistungskesseln und Gasturbinen; Ölfeuer-Jahrbuch; 4. Ausgabe; 1961
- [WOL 10] Wolter A.: Vorlesungsmanuskript: Technologie der Bindemittel; Technische Universität Clausthal; 2010
- [WRI 97] Wright A. et al.: A Study of Corrosion in a Cement Plant; Proceedings of International Conference on Corrosion CONCORN; 1997; Abstract 519
- [XIA 13] Xiao-yan L., Wei-min Y., Xue-ping P.: Cause analysis and solutions for ESP corrosion; ZKG International 9 (2013); S. 66-70
- [ZAE 10] Zähler R.: Der Einsatz von Beschichtungssystemen im Abgasweg des Zementwerkes der Fa. Solnhofer Portland-Zementwerke GmbH & Co. KG; persönliche Mitteilung; 2010
- [ZEL 46] Zeldovich Y.B.: The oxidation of nitrogen in Combustion and explosions; Acta Physicochimica U.R.S.S. 21 (1946) 4; S. 577-628

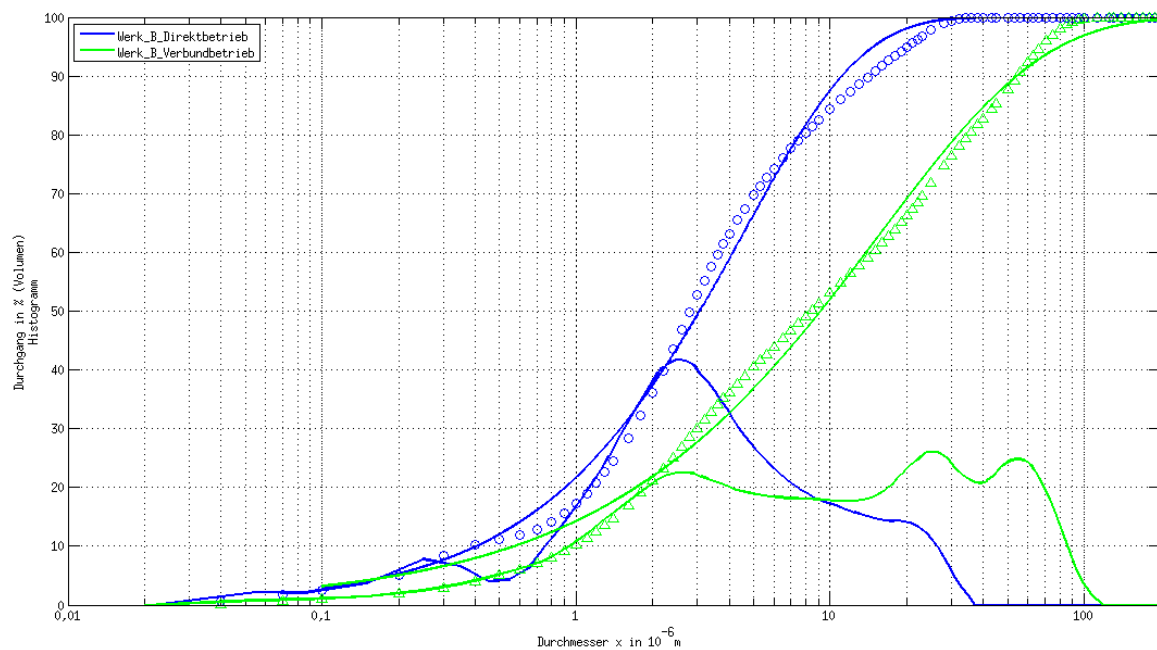


## 9 Anhang

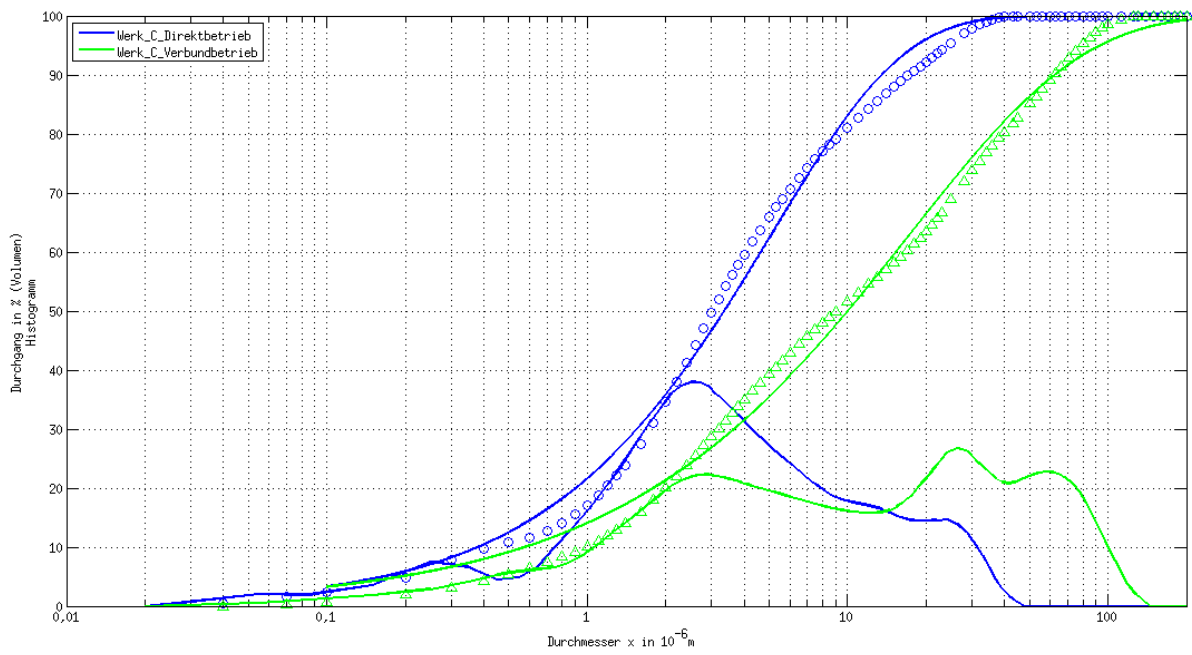
### A Bilder



**Bild A-1** Korngrößenverteilung des Ofenfilterstaubes der Ofenanlage A aus den Laborversuchen



**Bild A-2** Korngrößenverteilung des Ofenfilterstaubes der Ofenanlage B aus den Laborversuchen



**Bild A-3** Korngrößenverteilung des Ofenfilterstaubes der Ofenanlage C aus den Laborversuchen